

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Biotekniikka

2010

Timo Visuri

# Elastomeerimassojen valmistaminen ja reseptin vaikutus niiden ominaisuuksiin



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU  
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Tekijä Timo Visuri

## Elastomeerimassojen valmistaminen ja reseptin vaikutus niiden ominaisuuksiin

Elastomeerimassat ovat erinomainen ja yleisesti käytetty ratkaisu polymeeripohjaisissa lääkeannostelutekniikoissa. Elastomeerimassat valmistetaan sekoittamalla polymeerimassan sekaan silikaa, peroksidia sekä erilaisia siloksaaniyhdisteitä. Elastomeerimassojen raaka-ainekoostumusta muokkaamalla voidaan niiden toimintaa ja rakennetta säädellä halutulla tavalla. Silikonipohjaisten elastomeerimassojen bioyhteensopivuus mahdollistaa niiden käytön monenlaisissa lääketieteellisyyden sovellutuksissa.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää pienen mittakaavan elastomeerimassojen sekoitusprosessi käyttäen mallina suuren mittakaavan sekoitusprosessia. Kehitetyn sekoitusprosessin avulla oli tarkoitus valmistaa sarja raaka-ainekoostumukseltaan vaihtelevia elastomeerimassoja. Sekoitettuja elastomeerimassoja oli tarkoitus tutkia vertaamalla niiden raaka-ainekoostumusta eli reseptiä niiden analysoituihin ominaisuuksiin.

Suuren mittakaavan elastomeerimassojen sekoitusprosessin scale down suoritettiin muokkaamalla sekoituksissa käytettävää IKA HKD 2.5 massasekoittajaa sekä alkuperäistä sekoitusprosessia niin, että pienen mittakaavan sekoitusprosessin avulla valmistetut elastomeerimassat vastaisivat koostumukseltaan, ominaisuuksiltaan ja sekoitusolosuhteiltaan (lämpö, paine) suuren mittakaavan sekoitusprosessin avulla valmistettuja.

Uuden sekoitusprosessin mukaan sekoitetut koostumuksiltaan vaihtelevat elastomeerimassat analysoitiin mittaamalla niiden viskositeetti, aktiivisuus ja silloittuminen. Analysoitujen ominaisuuksien ja massan reseptin välisiä korrelaatioita etsittiin.

Alunperin suunniteltu sarja koostumukseltaan vaihtelevia elastomeerimassoja saatiin sekoitettua lähes kokonaisuudessaan onnistuneesti. Epäonnistuneet massat auttoivat kartoittamaan niitä rajoja joita massojen raaka-ainekoostumuksella on.

Kehitetyn sekoitusprosessin mukaan sekoitetut elastomeerimassat olivat laadultaan hyviä. Massojen ominaisuuksien analysointi sekä korrelaation löytyminen analyysitulosten ja massojen koostumusten välillä osoitti sekoitusprosessin muokkauksen onnistuneen. Kaikki hyvälaatuiset elastomeerimassat siirrettiin jatkokutkimuksiin

### ASIASANAT:

Elastomeerimassa, sekoitusprosessi, raaka-ainekoostumus, scale down.

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Biotechnology

September 2010 | Total number of pages 51

Instructors: Harri Jukarainen, Ilari Suominen, Ph.D.

Author Timo Visuri

## The mixing of elastomeric compounds and the effect of formula on properties

Elastomeric compounds are an excellent and commonly used solution in polymer-based drug administration technologies. Elastomeric compounds are manufactured by mixing polymer mass with silica, peroxide and various siloxane compounds. By modifying the raw material composition of elastomeric compounds, their function and structure can be adjusted in a desired way. The biocompatibility of silicone-based elastomeric compounds enables their use in many different applications in the pharmaceutical industry.

The purpose of this thesis was to develop a small-scale elastomeric compound mixing process by using the large-scale mixing process as a model. The developed mixing process intended for use in mixing a range of elastomeric compounds with varying raw material compositions. The aim was to study elastomeric compounds by comparing their raw material composition or formula with their analyzed properties.

The scale down of the large scale elastomeric compound mixing process was carried out by modifying the IKA HKD 2.5 kneading machine used in the mixings and also by modifying the original mixing process so that the elastomeric compounds which are manufactured by the small scale mixing process would match up in terms of composition, properties, and mixing conditions (heat, pressure) to those manufactured by the large scale mixing process.

The elastomeric compounds with varied compositions mixed by following the new mixing process were analyzed by measuring their viscosity, activity and cross-linking properties. The correlations between the analyzed properties and the formula of the compound were searched for.

The originally planned series of elastomeric compounds with varied compositions was successfully mixed in almost its entirety. The failed masses helped to map out the boundaries that exist for the raw-material compositions of the masses.

The quality of the masses mixed by the developed mixing process was good. Analyzing the properties of the masses and finding a correlation between the results and the mass compositions indicated that the changes made to the mixing process were successful. All of the elastomeric compounds of good quality were transferred to further studies.

### KEYWORDS:

Elastomeric compound, mixing process, raw material composition, scale down.

<b>1 JOHDANTO.....</b>	<b>8</b>
1.1 Yleistä	8
1.2 Työn tarkoitus	8
<b>2 ELASTOMEERIT.....</b>	<b>9</b>
2.1 Silikonit eli polysiloksaanit	9
2.2 Polydimetyylisiloksaanit	10
2.3 Silikonielastomeerit	11
2.4 Elastomeerien sekoitusprosessi	12
2.5 Sekoitettujen elastomeerimassojen tutkittavat ominaisuudet	14
2.6 Tutkittavien ominaisuuksien merkitys	15
<b>3 TUOTANNON ELASTOMEERIMASSOJEN SEKOITUSPROSESSIN SCALE DOWN .....</b>	<b>16</b>
3.1 IKA HKD 2.5 massansekoittaja ja siihen tehdyt muokkaukset	16
3.2 Tuotannon suuren mittakaavan sekoitusprosessi	19
3.3 Tuotannon sekoitusprosessi IKA HKD 2.5:lle muokattuna	20
3.4 Tuotannon sekoitusprosessin ja IKA:lle muokatun sekoitusprosessin erot	22
3.5 Tuotannon valmistuspöytäkirjan sovellus pienen mittakaavan elastomeerimassojen sekoitukseen	24
3.6 Polysiloksaanin haihdutuspöytäkirja	25
3.7 Muut valmistuspöytäkirjat	26
<b>4 MATERIAALIT.....</b>	<b>27</b>
4.1 Massan raaka-aine koostumuksen vaikutus sekoittumistehokkuuteen	27
4.2 Eri suodattimet ja niiden käyttö massojen sekoituksissa	28
<b>5 MENETELMÄT .....</b>	<b>29</b>
5.1 IKA 2.5 sekoittimen sekoitustehon tutkiminen ja sopivan kerralla sekoitettavan eräkoon selvittäminen	29
5.2 IKA:lla sekoitettavien elastomeerimassojen lämpötilan nosto eristystä parantamalla <sup>33</sup>	
5.3 IKA massansekoittimen vakuuiongelmien ratkaisu	37
5.4 Muutamissa sekoitetuissa massoissa ilmenneet värivirheet ja vian korjaus	40
5.5 Viskositeetin ja aktiivisuuden mittaaminen	42
5.6 Silloittamisprosessi	43
<b>6 TULOKSET.....</b>	<b>44</b>
6.1 Suoritetut elastomeerisekoitukset	44
6.2 Elastomer A -tulosten analysointi	44
6.3 Elastomer B -tulosten analysointi	48
<b>7 JOHTOPÄÄTELMÄT.....</b>	<b>49</b>
<b>LÄHTEET .....</b>	<b>51</b>

## KUVAT

Kuva 1. Silikonien useammasta perusosasta koostuva polymeerirakenne. R on orgaaninen ryhmä. <sup>2</sup>	9
Kuva 2. Polydimetyylisiloksaanien perusrakenne. <sup>2</sup>	10
Kuva 3. Elastomer A:n, Elastomer B:n ja raaka-aineiden välinen yhteys.	12
Kuva 4. Ristisilloitetun elastomeerin rakenne. <sup>5</sup>	13
Kuva 5. Kuvassa näkyy IKA:n kaksi toistensa lomitse pyörivää sekoitinlapaa sekoituskammiossa.	17
Kuva 6. IKA ylhäältä katsottuna. Punaiset letkut ovat öljyhauteen lämmitysletkut.	18
Kuva 7. Erillinen ontto metalliputki kiinnitettynä sekoittimen kannen läpi. Putken sisällä on lämpöanturi.	19
Kuva 8. Silikan pinta-alaan liittyviä ominaisuuksia. <sup>7</sup>	28
Kuva 9. 600 g massa sekoituskammiossa ennen sekoittimen käynnistämistä.	30
Kuva 10. 600 g massa. Sekoitus ollut käynnissä 8 minuuttia.	31
Kuva 11. 800 g massa. Sekoitus ollut käynnissä 16 minuuttia.	32
Kuva 12. IKA:n pinnoille rakennettu folioeristys.	34
Kuva 13. Osittain eristetty sekoittimen takaosa ylhäältäpäin kuvattuna.	35
Kuva 14. Sekoitin edestä kuvattuna ja muutama jäljellä oleva ongelmakohta.	35
Kuva 15. Etuseinämän vuotokohdat on saatu tukittua.	36
Kuva 16. Sekoittimen oikea seinämä on irti ja kansi on auki. Kuvasta näkee hyvin eristekerroksen paksuuden.	37
Kuva 17. Kannen tiiviste on vaihdettu toisenlaiseen kokeiluja varten.	39
Kuva 18. Vakuumirasvaa on juuri laitettu kaulusten alle.	40
Kuva 19. Molempien sekoitusakseleiden ylemmät suojuspalat on otettu pois. Alemmat palat ovat vielä paikallaan. Mustaa likaa on nähtävissä kuvassa.	41
Kuva 20. Viskositeetin ja aktiivisuuden mittaukseen käytetty reometri. <sup>8</sup>	42

## KUVIOT

Kuvio 1. Taulukon 1 lisäykset kuvaajan avulla esitettynä.	23
Kuvio 2. Viskositeetti suhteessa silikan painokertoimeen.	46
Kuvio 3. Aktiivisuus suhteessa silikan painokertoimeen.	47

Kuvio 4. Viskositeetin verrannollisuus elastisen moduulin maksimiin.	48
Kuvio 5. Viskositeetin verrannollisuus elastisen moduulin minimiin.	49

## **TAULUKOT**

Taulukko 1. Silikan ja siloksaanifluidin lisäykset prosenttiosuuksina ja absoluuttisina määrinä.	22
--	----

## **LIITTEET**

Elastomer A -koostumukset

Elastomer B -koostumukset

Elastomer A -massojen analyysitulokset

Elastomer B -massojen analyysitulokset

## Lyhenteet ja termit

Elastomer A = Yritys A:n lääkinällisten laitteiden valmistuksessa käytettävä polymeerimassa

Elastomer B = Yritys A:n lääkinällisten laitteiden valmistuksessa käytettävän polymeerimassa A:n jatkokäsitelty muoto

IKA = IKA HKD 2.5 massansekoittaja

Siloksaanifluidi = yksi Elastomer A:n valmistuksessa käytettävistä raaka-aineista. Olomuodoltaan aavistuksen viskoosia nestettä. Vaikuttaa massan koostumukseen ja jäykkyyteen

Peroksidi = ristosilloituskatalyytti, tärkein raaka-aine jalostettaessa Elastomer A Elastomer B -muotoon

Polysiloksaani = yksi Elastomer A:n valmistuksessa käytettävistä raaka-aineista. Olomuodoltaan hyvin venyvää ja kumimaista vaaleaa massaa

Silika = yksi Elastomer A:n valmistuksessa käytettävistä raaka-aineista. Säätelee massan fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia.

# 1 Johdanto

## 1.1 Yleistä

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on sekoittaa sarja raaka-ainekoostumuksiltaan vaihtelevia elastomeerimassoja ja analysoida sekoitetut massat. Tavoitteena on tutkia ja löytää niitä yhteyksiä, joita sekoitettujen elastomeerimassojen raaka-ainekoostumusten ja niiden analysoitujen ominaisuuksien välillä on. Alunperin tarve tutkimukselle syntyi, kun yritys A:n omista elastomeerimassoista valmistettuja lääkinällisiä laitteita haluttiin tutkia. Tämä opinnäytetyö sisältää yritys A:n käynnistämästä tutkimuksesta vain alkuosan.

Opinnäytetyössä valmistettujen elastomeerimassojen pienen mittakaavan sekoitusmenetelmä piti kehittää muokkaamalla yritys A:n tuotannossa käytettävää suuren mittakaavan sekoitusmenetelmää pienempää mittakaavaa varten. Tuotannon sekoitusprosessia muokattiin niin vähän kuin mahdollista, jotta pienen mittakaavan IKA HKD 2.5 massansekoittimella valmistetut massat olisivat mahdollisimman yhteneviä tuotannon suuren mittakaavan sekoitusprosessin kanssa. Massojen tuli olla mahdollisimman samankaltaisia sekä ominaisuuksiltaan että sekoituksen aikaisilta olosuhteiltaan (lämpö, paine, sekoitusaika jne.).

## 1.2 Työn tarkoitus

Työn tarkoituksena oli saada valmistettua 38 kpl Elastomer A ja 38 kpl Elastomer B -massaa. Jokaisen massan raaka-aine koostumuksessa on jokin ero muihin massoihin nähden. Ennen näiden massojen valmistusta piti sekä sekoitusmenetelmä että sekoituksissa käytettävä laite muokata sopiviksi. Varsinaisissa sekoituksissa valmistetuista Elastomer A -massoista saadaan Elastomer B -massoja niihin peroksidia lisäämällä ja ristisilloittamalla ne.

Valmistetut Elastomer A ja B -massat analysoitiin. Analyysitulosten ja massojen raaka-ainekoostumusten erojen välistä yhteyttä etsittiin sekä silmämääräisesti että analyysituloksia ja massojen raaka-ainekoostumusta vertaavien kuvaajien avulla. Kehitetty elastomeerimassojen pienen mittakaavan sekoitusmenetelmä oli tarkoitus

osoittaa toimivaksi löytämällä mahdollisimman selvä yhteys sekoitettujen elastomeerien raaka-ainekoostumusten ja niiden analysoitujen ominaisuuksien välillä.

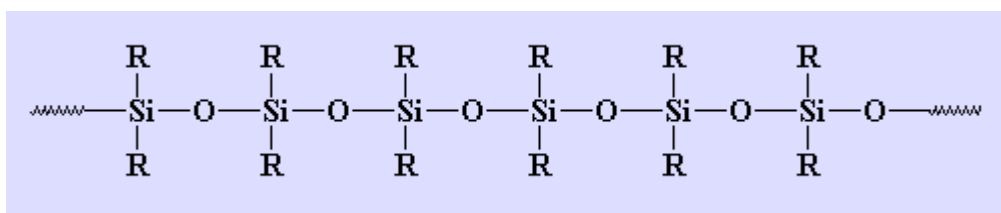
## 2 Elastomeerit

### 2.1 Silikonit eli polysiloksaanit

Silikoni -nimi keksittiin alunperin kun silikonien empiirisen kaavan  $R_2SiO$  huomattiin muistuttavan ketonien empiiristä kaavaa,  $R_2CO$ . Tämä vertaus on kuitenkin vain pinnallinen pii- ja happiatomien eroista johtuen, sillä piiatomi on liian suuri muodostaakseen stabiileja kaksoissidoksia. Silikonit ovat melko kalliita, mutta niillä on erinomainen lämmönkestävyys ja ne hylkivät vettä voimakkaasti, joten niitä käytetään sellaisissa sovelluksissa joissa nämä ominaisuudet ovat tärkeitä.<sup>1</sup>

Silikonit muodostuvat epäorgaanisista polymeeriketjuista, joissa vuorottelevat pii- ja happiatomit, sekä piiatomeihin liittyneistä kahdesta orgaanisesta ryhmästä. Silikonipolymeereissä piiatomissa kovalenttisin sidoksin kiinni olevat ryhmät voivat olla mitä tahansa orgaanisia ryhmiä. Silikoneista saadaan hyviä elastomeerejä sillä silikonin ketjurungon pii-happi -sidokset ovat hyvin joustavia ja voivat taipua monella tavalla.<sup>2</sup>

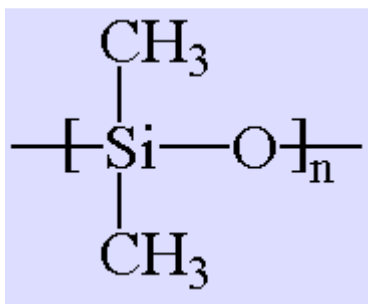
Silikonien rakenne on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Silikonien useammasta perusosasta koostuva polymeerirakenne. R on orgaaninen ryhmä.<sup>2</sup>

Yleinen siloksaani on PDMS: polydimetyylisiloksaani, jossa kaikki ketjurakenteen orgaaniset ryhmät ovat metyyliiryhmiä. Kemiallinen kaava on:  $Me_3SiO(SiMe_2O)_nSiMe_3$ .<sup>3</sup>

Polydimetyylisiloksaanien rakenne on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Polydimetyylisiloksaanien perusrakenne. <sup>2</sup>

## 2.2 Polydimetyylisiloksaanit

Polydimetyylisiloksaanien ominaisuuksia:

- Korkeaenergiset kovalenttiset sidokset atomien välillä joten rakenne on kestävä. <sup>3</sup>
- Polaarinen ketjurakenne, mutta kuitenkin taipuisa ja hydrofobinen. Eivät siis liukene veteen. <sup>3</sup>
- Metyyliryhmät eivät juurikaan reagoi keskenään. <sup>3</sup>
- Reagoivat huonosti elävän kudoksen kanssa joten ne ovat erittäin biohteensopivia. <sup>3</sup>
- Vaikeasti hapetettavia, eivät absorboi UV-valoa. <sup>3</sup>
- Hajuttomia ja värittömiä. <sup>3</sup>
- Eivät ole biohajoavia eivätkä toksisia. <sup>3</sup>
- Kestävät korkeita lämpötiloja. <sup>3</sup>
- Kemiallisesti erittäin stabiileja. <sup>3</sup>
- Korkea läpäisevyys eli permeabiliteetti. Aktiiviset ainesosat, vesihöyry, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ja CO<sub>2</sub> voivat läpäistä pinnan eli ovat hyvin hengittäviä. <sup>3</sup>
- Voivat olla monenlaisissa olomuodoissa nesteestä kumiin. <sup>3</sup>

Polydimetyylisiloksaanien sovelluksia

PDMS -yhdisteitä käytetään silikonilaastareissa arpikudoksille, vaahdonestoaineissa, erilaisissa voiteluaineissa ja implanteissa. Hyvän läpäisykyvyn (permeability), biostabiilisuutensa ja fysikaalis-kemiallisten ominaisuuksiensa ansiosta niitä käytetään myös erilaisissa lääkinnällisissä ratkaisuisissa, esimerkiksi erilaisissa lääkerasvoissa, laastareissa ja kehonsisäisissä annostelijoissa. <sup>3</sup>

## 2.3 Silikonielastomeerit

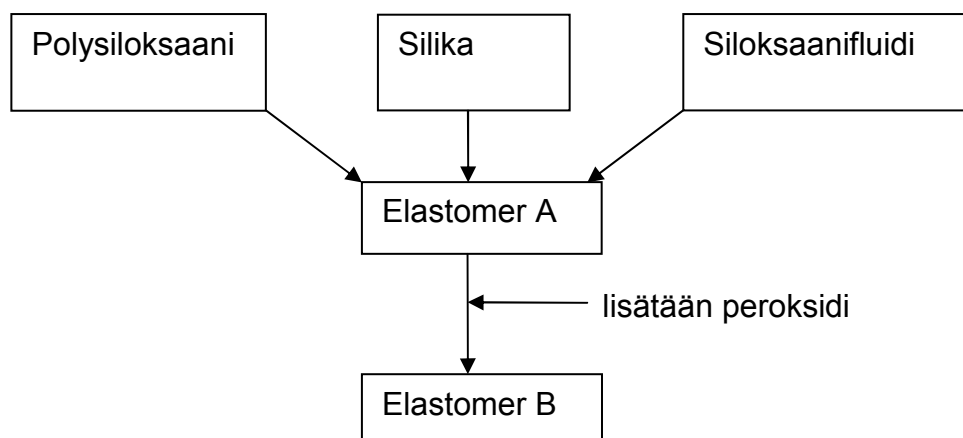
### Silikonielastomeerien ominaisuuksia

- Taipuisia alhaisissa lämpötiloissa.<sup>3</sup>
- Stabiileja korkeissa lämpötiloissa.<sup>3</sup>
- Kestävät hyvin kosteutta ja höyryä.<sup>3</sup>
- Huonoja kasvualustoja sienille, homeille ja bakteereille.<sup>3</sup>
- Kestäviä ja palautumiskykyisiä (esim. venytyksestä).<sup>3</sup>

### Silikonielastomeerien yleinen rakenne

- Elastomeerin pohjana toimiva funktionaalinen PDMS -polymeeri: reagoiva ryhmä on usein vinyyli ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) tai hydroksyyli ( $-\text{OH}$ ) ryhmä.<sup>3</sup>
- Täyteaine: erilaisia täyteaineita on useita, voidaan esimerkiksi käyttää silikaa tai  $\text{BaSO}_4$ :ää. Täyteaineet voivat olla joko vahvistavia tai vain ainetta jatkavia materiaaleja.<sup>3</sup>
- Prosessiapuaine: melko lyhytketjuisia silikoninesteitä jotka reagoivat silikan pinnan kanssa.<sup>3</sup>
- Ristisilloitus- ja vulkanisaatiopaketti: yleinen käytetty ristisilloituskatalyytti on peroksidi.<sup>3</sup>

## 2.4 Elastomeerien sekoitusprosessi



Kuva 3. Elastomer A:n, Elastomer B:n ja raaka-aineiden välinen yhteys.

### Elastomer A:n valmistus

Polysiloksaani (PDMS) toimii valmistusprosessin pohjana. Sekoittimessa polysiloksaaniin lisätään silikaa ( $\text{SiO}_2$ ) ja siloksaanifluidia. Silika toimii täyteaineena joka tukee ja vahvistaa sekoitettavaa elastomeerimassaa. Siloksaanifluidin tarkoituksena on rajoittaa silikan muodostamien -OH -ryhmien funktionaalisuutta jolloin silika sekoittuu hyvin polysiloksaanimassan kanssa. Eliminaatioreaktiossa syntyy vettä siloksaanifluidin peittäessä silikapartikkelit. Lopputuloksena polysiloksaani, silika ja siloksaanifluidi sekoitetaan yhdeksi kiinteäksi, homogeeniseksi vaaleaksi massaksi.

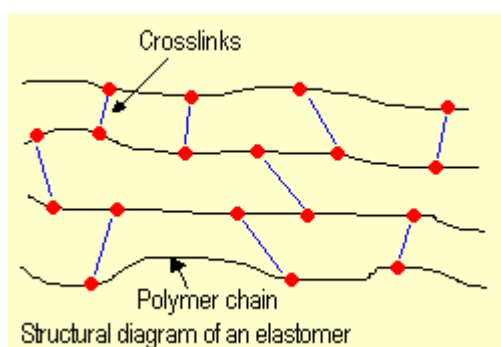
### Elastomer B:n valmistus

Elastomer B -massa valmistetaan lisäämällä Elastomer A -massaan peroksidia. Peroksidi on ristosilloituskatalyytti, joka tarttuu Elastomer A:n pintaan. Elastomer B -massa on kuitenkin valmis vasta lämpökäsittelyn jälkeen. Kuumennettaessa peroksidi hajoaa ja muodostaa peroksidiradikaaleja. Nämä peroksidiradikaalit reagoivat polysiloksaanissa olevien vinyyliryhmien kanssa muodostaen ristikkäisiä siltoja eri polysiloksaanimolekyylien välille. Periaatteessa peroksidiradikaalit voivat reagoida myös metyyliiryhmien kanssa mutta se on vähäistä.

Peroksidin aiheuttama peroksidiradikaalireaktio vaatii toimiakseen polydimetyylisiloksaanin metyyliisivuryhmien hiili-vety -sidoksia. Koska nämä hiili-vety -sidokset ovat jo valmiina

metyyliryhmissä, eikä niitä tarvitse tuoda reaktioon mistään, ei ristosilloitus peroksidia käyttäen muuta elastomeerin orgaanista luonnetta millään tavalla.<sup>4</sup>

Näin massa ristosilloittuu ja plastisesta massasta tulee elastinen. Ristosilloitetun elastomeerin rakenne on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Ristosilloitetun elastomeerin rakenne.<sup>5</sup>

#### Ristosilloituksen vaikutus

Makromolekyylien välillä muodostuvien kovalenttisten sidosten avulla toisiinsa liitetyjä polymeerejä kutsutaan ristosilloitetuiksi. Niillä on suuri merkitys ristosilloitetun materiaalin kemiallisille ja mekaanisille ominaisuuksille. Yleisesti ottaen silloittamattomat polymeerit sulavat ja niiden rakenne muuttuu radikaalisti sopivan korkeissa lämpötiloissa. Ristosilloitetut polymeerit eivät sula eivätkä muuta muotoaan ns. virtaaviksi vahvojen molekyylien välisten kovalenttisten sidosten eli ristosilloitensa ansiosta. Sen sijaan korkeissa lämpötiloissa ne yleensä alkavat peruuttamattomasti hajota.<sup>1</sup>

Lisäksi ristosilloittamattomat polymeerit voivat liueta erilaisiin liuottimiin, esimerkiksi veteen. Tällaisen polymeerin liukenemiseen saattaa kulua pitkä aika, mutta yleensä se tapahtuu täydellisesti. Ristosilloitetut polymeerit sen sijaan eivät liukene liuottimiin. Molekyylien väliset kovalenttiset sidokset ovat voimakkaampia kuin liuottimen molekyyliin kohdistamat hajottavat voimat. Ristosilloitettu polymeeri tosin saattaa imeä liuotinta itseensä ja paisua, mutta tämä prosessi voidaan yleensä joko estää tai peruuttaa ja palauttaa polymeeri alkuperäiseen muotoonsa.<sup>1</sup>

Edellä kuvattujen ominaisuuksiensa ansiosta ristosilloitetusta elastomeerista tulee siis erittäin lämpökestävä ja kemiallisesti reagoimaton. Lisäksi ristosilloituksen vaikutuksesta

massasta tulee joustava, stabiili ja erittäin palautumiskykyinen. Sitä voidaan venyttää jopa 300-400% alkuperäisestä jos silloittumisaste on sopiva. Peroksidin määrä ja elastomeerimassaan sekoittuneen silikan vapaiden -OH -ryhmien määrä ohjaavat silloittumisastetta.

#### Silloittumisasteen vaikutus

Elastomeerimassan silloittumisaste vaikuttaa suuresti sen mekaanisiin ominaisuuksiin. Mikäli silloittumisaste on pieni, on materiaali joustavaa ja pehmeää eikä sen venytyskestävyys ole paras mahdollinen. Liian korkean massan silloittumisasteen omaavasta elastomeerimassasta sen sijaan tulee liian jäykkää ja haurasta. Tiheästi silloittuneiden elastomeerien rakenteessa on niin paljon kovalenttisia sidoksia molekyylien välillä, että ne muodostavat eräänlaisen kehikon joka vastustaa rakenteen liikkumista ja venymistä. Tällainen massa ei veny eikä sen rakenne muutu merkittävästi siihen venytysvoimaa kohdistettaessa, vaan se vastustaa venytystä vahvasti kunnes antaa periksi yhtäkkiä rakenteen hajotessa täydellisesti. <sup>1</sup>

Tällaista massaa voidaan venyttää yleensä vain noin 150-200% ennen hajoamista. Siitä tulee siis jäykkää mutta haurasta sillä sen venymiskyky kärsii merkittävästi. Tällaisella materiaalilla on hauras murtuma.

Tässä opinnäytetyössä pyritään sekoittamaan sellaisia elastomeereja, jotka ristosilloittuvat niin, että niillä on kova murtuma.

Kova murtuma tarkoittaa sellaista elastomeeriä, joka venytettäessä venyy ja kapenee huomattavan pitkän matkan ennen katkeamistaan. <sup>1</sup>

## 2.5 Sekoitettujen elastomeerimassojen tutkittavat ominaisuudet

Elastomer A:

- Polysiloksaanin haihtuvapitoisuus (haihtuva-%)
- Polysiloksaanin määrä (g)
- Siloksaanifluidin määrä (g)
- Silikan määrä (g)
- Käytetyn silikan pinta-ala ( $m^2/g$ )

Analysoidaan aktiivisuus ja viskositeetti

Elastomer B:

- Käytetyn peroksidin määrä (g)

Analysoidaan viskositeetti. Suoritetaan silloittumisanalyysi.

Kehitetyn elastomeerimassojen pienen mittakaavan sekoitusmenetelmän toimintavarmuus ja toistettavuus varmistetaan löytämällä mahdollisimman selvä yhteys sekoitettujen elastomeerien raaka-aine koostumusten ja niiden analysoitujen ominaisuuksien välillä.

## 2.6 Tutkittavien ominaisuuksien merkitys

Viskositeetti: viskositeetti kuvastaa aineen kykyä vastustaa virtaamista. Sillä tarkoitetaan esimerkiksi nesteen paksuutta ja kykyä vastustaa kaatamista. Elastomeerit eivät ole nesteitä tai kiinteitä vaan niitä voisi kuvata jopa amorfisiksi, ehkä jopa erittäin viskooseiksi nesteiksi.

Aktiivisuus: aktiivisuus kertoo elastomeerimassaan sekoitetun silikan pinnalla olevien vapaiden -OH -ryhmien suhteellisen määrän. Mitä enemmän vapaita -OH -ryhmiä silikan pinnalla on, sitä tehokkaammin elastomeeri silloittuu.

Silloittumisen aikana mitataan useita eri arvoja:

S' max (dNm): massan elastisen moduulin maksimi. Elastinen moduuli kertoo miten voimakkaasti massa vastustaa liikettä eli miten kumimainen se on. Mitä suurempi arvo sen kumimaisempi massa.

S' min (dNm): massan elastisen moduulin minimi. Eli käytännössä massan elastisen moduulin arvo kun silloittamista ei ole vielä tapahtunut.

Max S' rate/ (°C): se lämpötila, jossa silloittumisnopeus on suurin eli derivaatan maksimiarvo. Tässä lämpötilassa silloittuminen (eli käyrän nousu) on suurimmillaan.

Max S' rate/ (min): se aika, jossa silloittumisnopeus on suurin eli derivaatan maksimiarvo. Tässä ajassa silloittuminen (eli käyrän nousu) on suurimmillaan.

T90% cure time/ (min): se aika, jossa silloittuminen on lähes täydellistä.

Scorch2 time/ (min): aika joka kuluu kun S' min nousee 2 desinewtonmetriä (dNm).

Kaikkia näitä elastomeerimassojen ominaisuuksia analysoimalla pyritään löytämään mahdollisimman optimaalisia massojen raaka-aine koostumuksia joilla viskositeetti, aktiivisuus ja silloittumisaste ovat yrityksen A:n käynnistämisen tutkimuksen tarkoitukseen soveltuvia.

### **3 Tuotannon elastomeerimassojen sekoitusprosessin scale down**

#### 3.1 IKA HKD 2.5 massansekoittaja ja siihen tehdyt muokkaukset

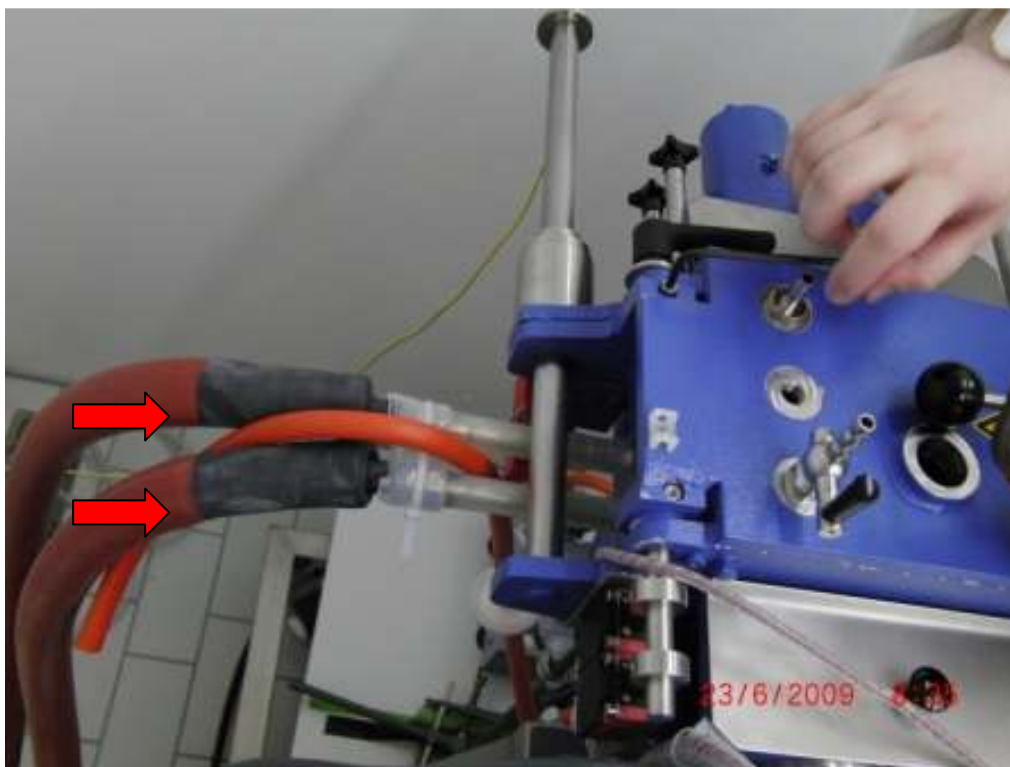
IKA HKD 2.5 on kaksilapainen massansekoitin, jota käytetään elastomeerimassojen sekoittamiseen. Laitteen hyvä sekoitus- ja hajotusvaikutus perustuu kahteen toisiaan vasten pyörivään sekoitinlapaan. Kuvassa 5 näkyvät sekoitinlapat pyörivät nopeudella 2:1 - eli toinen sekoituslapa pyörii kaksinkertaisella nopeudella toiseen nähden - aiheuttaen nousevia ja laskevia paine- ja leikkausvoimia jotka antavat laitteelle hyvän sekoitustehon. Laitteen sekoituskammio on varustettu vaipalla, jossa lämpö voi olla maksimissaan 200°C ja paine 6 bar.<sup>6</sup>

Työskentelypisteeksi valittiin seisottava vetokaappi. Vetokaapin lattiassa oli nurkassa huuhteluallas, jota tarvittiin vesijäähdytystä varten. Lisäksi vetokaapissa oli paineilma- ja tyyppiyhteet.



Kuva 5. Kuvassa näkyy IKA:n kaksi toistensa lomitse pyörivää sekoitinlapaa sekoituskammiossa.

Tavallisesti IKA HKD 2.5 massansekoihtajalla sekoitettavia massoja ei lämmitetä. Tässä työssä valmistettavia elastomeerimassoja kuitenkin pitää lämmittää sekoituksen aikana, joten sekoittimeen liitettiin erillinen Lauda -lämpöhaude. Lämpöhaude lämmittää öljyä säiliössä ja kierrättää sitä sekoittimen pohjan ympäri kulkevassa lämpövaipassa kuvassa 6 näkyvien letkujen avulla.



Kuva 6. IKA ylhäältä katsottuna. Punaiset letkut ovat öljyhauteen lämmitysletkut.

Kuvassa 7 näkyvälle erilliselle lämpöanturille porattiin reikä sekoittimen kanteen, sillä IKA HKD 2.5:n oma lämpöanturi ei ollut tarkoitukseen sopiva. Tieto mitatun massan lämpötilasta haluttiin suoraan Lauda lämpöhauteelle lämmitysöljyn lämpötilan automaattisäätelyä varten.



Kuva 7. Erillinen ontto metalliputki kiinnitettynä sekoittimen kannen läpi. Putken sisällä on lämpöanturi.

### 3.2 Tuotannon suuren mittakaavan sekoitusprosessi

Yritys A:n tuotannossa elastomeerimassoja valmistetaan tarkkaan säädellyssä prosessissa kalibroitujen ja kvalifioitujen laitteiden avulla. Tässä on lyhyt selostus tuotantoprosessin pääperiaatteista ja vaiheista:

- Aluksi massansekoitin puhdistetaan ja asetetaan käyttövalmiuteen. Suoritetaan tarvittavat testaukset ja varmistukset.
- Polysiloksaani lisätään sekoittimeen ja sekoitus käynnistetään. Sekoituksen ollessa käynnissä lisätään ensimmäinen annos siloksaanifluidia ja silikaa.
- Jatkossa siloksaanifluidia ja silikaa lisätään sekoituskammioon aina vuorotellen, kunnes haluttu määrä kumpaakin on lisätty. Sekoitinta ei erikseen sammuteta lisäysten välissä, vaan raaka-aineet voidaan lisätä niille varatuista yhteistä. Lisäykset tehdään tietyn suuruuksina prosenttiosuuksina massan kokonaispainosta.
- Kammiossa sekoittuva massa lämpenee kitkavoimien ansiosta hiljalleen. Koko raaka-aineiden lisäysvaiheeseen menee pari tuntia.

- Sekoittimen lämmitys käynnistetään kun kaikki raaka-aineet ovat sekoittumassa. Tavoitteena on saada sekoitettava massa lämpiämään halutun lämpöiseksi. Massan lämpötila nostetaan nopeasti halutulle tasolle kuuman höyryn avulla. Lämmityksen käynnistyttyä massan lämpötila on jo selvästi huoneenlämpöä korkeammalla kitkavoimien vaikutuksesta.
- Kun massan lämpötila on halutulla tasolla, käynnistetään sekoituskammioon kytketty vakuumpumppu jolloin sekoituskammioon muodostuu vakuumi. Sekoituskammion alipaine eli vakuumi säädetään halutulle tasolle. Tätä painetta ylläpidetään koko sekoituksen loppuun asti. Sekoituslapojen pyörimisnopeutta hidastetaan kun vakuumpumppu kytketään päälle.
- Massan lämpötila pidetään halutulla tasolla tunnin ajan. Massan kanssa kosketuksissa oleva lämpöanturi mittaa massan lämpötilaa taukoamatta ja lämmönsäätely on automaattista.
- Lopuksi lämmityslaitteisto sammutetaan ja massan annetaan jäähtyä. Massan jäähtyminen kestää tapauksesta riippuen noin kolmesta neljään tuntia, jonka jälkeen paine normalisoidaan ja massa kerätään talteen.

### 3.3 Tuotannon sekoitusprosessi IKA HKD 2.5:lle muokattuna

IKA:lle muokatussa menetelmässä seurataan tuotannon valmistusprosessia niin hyvin kuin on mahdollista. Erot johtuvat sekoituksissa käytettävien laitteiden eroista.

- Massansekoitin puhdistetaan ja valmistellaan sekoitusta varten. Tarvittavat testit suoritetaan.
- Käytettävät raaka-aineet punnitaan. Vakuumi- ja lämmönsäätelymekanismit testataan ja asetetaan käyttövalmiuteen.
- Sekoitettavaa massaa huuhdellaan koko sekoituksen ajan typpikaasulla. Typpikaasun käytön syynä on minimoida mahdolliset ympäristön ja ilman haitalliset vaikutukset sekoitettavaan massaan.
- Polysiloksaani lisätään sekoittimeen ennen aloitusta. Seuraavaksi lisätään ensimmäinen annos siloksaanifluidia ja silikaa vuorotellen. Sekoitinlavat käynnistetään ensimmäisten lisäysten aikana.

- Jatkossa siloksaanifluidia ja silikaa lisätään sekoituskammioon aina vuorotellen, kunnes haluttu määrä kumpaakin on lisätty. Lisäykset tehdään tietyn suuruisina prosenttiosuuksina massan kokonaispainosta. IKA:n sekoituskammioon raaka-ainetta lisättäessä avataan kansi, jolloin sekoitinlavat pysähtyvät.
- Sekoittimen lämmitys käynnistetään kun kaikki lisäykset on tehty. IKA HKD 2.5 sekoittimella massan lämpötila nostetaan halutulle tasolle kierrättämällä sekoittimen vaipassa erillisessä Lauda lämpöhauteessa kuumennettua öljyä. Öljyn kuumennus ja kammiossa sekoittuvan massan lämpötilan nousu kuuman öljyn välityksellä on varsin hidasta.
- Kun massan lämpötilan arvellaan olevan oikealla tasolla, mitataan massan lämpötila nostamalla sekoittimen kantta ja työntämällä lämpömittari massan sekaan. Näin sekoittimen kannen läpi massan kanssa kosketuksissa olevan lämpömittarin lukema varmistetaan. Seuraavaan vaiheeseen edetään kun lämpötila on halutulla tasolla.
- Massan sekoittimen sekoituskammioon kytketty vakuumpumppu käynnistetään kun massan lämpötila on noin 170 - 180 °C:ssa. Vakuumpumpun avulla säädetään sekoituskammioon noin 550-650 millibarin paine. Tätä painetta ylläpidetään koko sekoituksen loppuun asti. Vakuumpumppu imee sitä sekoitinkammioon kerääntyvää kosteutta, jota syntyy kun siloksaanifluidi pinnoittaa silikapartikkelit ja vettä syntyy eliminaatioreaktiossa.
- Seuraavaksi massan lämpötila pyritään pitämään tunnin ajan 170 - 180 °C:n välillä. IKA:n sekoituskammion kannessa kiinni oleva lämpöanturi on upotettu kannen läpi niin, että anturi uppoaa massaan mahdollisimman hyvin. Sekoitettaessa tahmeaa tai muuten vaikeasekoitteista massaa osa siitä joskus tarttuu myös sekoittimen kanteen ja/tai siinä olevaan lämpöanturiin jolloin sekoitus pitää hetkeksi pysäyttää puhdistuksen ajaksi.
- Jäähdytys käynnistetään massan oltua tunnin 170 - 180 °C:n välillä. Jäähdytyksen ajan lämpöhaudetta viilennetään ohjaamalla vesijohtoveden virtaus sen läpi. Veden läpivirtaus alentaa öljyn lämpötilaa. Jäähdytynyt öljy kiertää IKA:n lämpöputkiston läpi ja jäähdyttää sekoitettavan massan lämpötilaa.
- Lopuksi jäähdytynyt massa kerätään talteen ja sekoitin puhdistetaan.

### 3.4 Tuotannon sekoitusprosessin ja IKA:lle muokatun sekoitusprosessin erot

#### Ennen sekoituksen käynnistämistä:

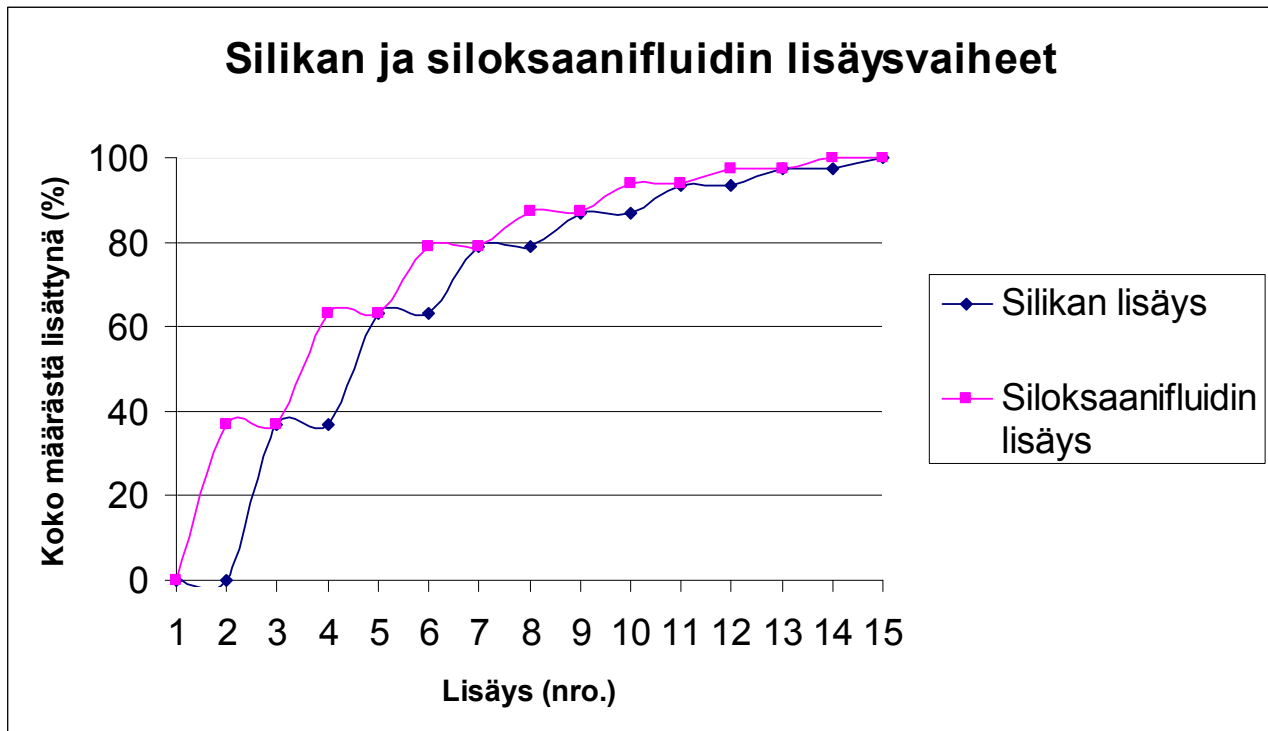
Toimenpiteet ennen sekoituksen käynnistämistä eivät eroa merkittävästi: sekoittimen puhdistus, toiminnan testaus ja raaka-aineiden punnitukset. IKA:lla testauksia tehdään enemmän, sillä lämmön mittaus ja säätely sekä vakuumpumpun käyttö vaativat enemmän manuaalista ohjaamista.

#### Raaka-aineiden lisäysvaihe:

Tuotannossa raaka-aineiden lisäykset suoritetaan keskeyttämättä sekoitusta lisäysten välissä. IKA:lla lisäysten ajaksi sekoitus keskeytetään, sillä IKA:lla ei ole erillisiä raaka-aineiden syöttökanavia vaan lisäykset tehdään avaamalla aina kansi ensin. Keskeytysten takia IKA:lla lisäysvaihe kestää tunnin pitempään. Molemmissa lisäykset tehdään samojen prosenttiosuuksien mukaan, tosin IKA:lla joudutaan joskus pienentämään näitä kerralla tehtäviä lisäyksiä. Lisäyksissä käytettävät prosenttiosuudet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Silikan ja siloksaanifluidin lisäykset prosenttiosuuksina ja absoluuttisina määrinä.

Lisäys	Lisätty silika - annos (%)	Lisätty siloksaanifluidi (%)	Vertailuaika sekoituksen aloittamisesta - tuotannon ajat(h:min)	Esimerkki: sekoitus nro 1	Lisäys	Lisätty silika (g)	Lisätty siloksaani fluidi (g)
1	0	0	0:00	Lisätään polysiloksaani	1	0	0
2	0	37	0:00		2	0	40
3	37	37	0:01		3	115	40
4	37	63	0:30		4	115	68
5	63	63	0:40		5	196	68
6	63	79	1:10		6	196	85
7	79	79	1:15		7	246	85
8	79	87	1:40		8	246	94
9	87	87	1:45		9	270	94
10	87	94	2:05		10	270	101
11	93	94	2:10		11	291	101
12	93	97	2:25		12	291	105
13	97	97	2:27		13	303	105
14	97	100	2:35		14	303	108
15	100	100	2:37		15	311	108
<b>Yhteensä:</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>2:37</b>	<b>Yhteensä:</b>	<b>15</b>	<b>311</b>	<b>108</b>



Kuvio 1. Taulukon 1 lisäykset kuvaajan avulla esitettynä.

#### Sekoituksen lämmitysvaihe:

Sekoitusnopeutta lasketaan tuotannossa lämmitysvaiheen alussa. IKA:lla sekoitusnopeus pidetään edelleen nopeana, sillä muuten massan lämpötila laskee liian alas.

Raaka-aineiden lisäysten jälkeen sekoitettavan massan lämpötila nostetaan tavoitelämpöön. Tuotannon sekoittimella lämmitys on nopeaa ja tehokasta erittäin kuumen höyryn ansiosta. IKA:lla lämmitys on paljon hitaampaa - erillisen öljyhauteen kierrättämä kuuma öljy (200 °C) ei siirrä lämpöenergiaa massalle yhtä nopeasti kuin 300 °C höyry. IKA HKD 2.5 massasekoittajalla lämmönsäätö on puoliautomaattista - haluttu massan lämpötila voidaan asettaa Laudalle (laite joka lämmittää ja kierrättää kuumaa öljyä IKA:n lämmitys-/jäähdytysvaipassa), jolloin Lauda itse pyrkii säätämään öljyn lämpötilaa tarvittaessa. Lauda olosuhteista riippuen saattaa yli- tai alikompensoida öljyn lämpöä jolloin massan lämpötila saattaa erota pahimmillaan pitkänkin ajan tavoitelämpötilasta. Tämän vuoksi IKA:lla sekoitettavan elastomeerimassan lämpötilaa tulee tarkkailla koko ajan ja tarvittaessa säätää öljyn lämpötilaa. Sekoittimen kannesta läpi viedyn

lämpöanturin mittaustulokset toimii ohjaavana signaalina. Sekoituksesta riippuen IKA:lla lämmitysvaihe kestää noin kaksi tuntia kauemmin kuin tuotannossa.

#### Massan lämpötilan pito 170 - 180 °C:n välillä vakuumin ajan

Molemmista säädetään vakuumi samalle tasolle ja pidetään se mahdollisimman vakaana tunnin ajan kun massan lämpötila on ensin saatu kohdalleen. IKA massansekoittajalla voi vakuumpumppu joskus menettää tehonsa suodattimen mentyä tukkoon. Jos sekoitettava massa on tahmeaa tai erittäin kuivaa, voi sekoitus joskus keskeytyä massan kiinnittyessä sekoituskammion seinämiin. Tuotannossa tällaista ongelmaa ei ole. Ongelmien johdosta pienen mittakaavan IKA sekoituksissa tähän vaiheeseen menee noin 15 minuuttia kauemmin.

#### Sekoitettavan massan jäähdytys sekoituksen lopussa

Tuotannon sekoituksissa jäähdytys on passiivista. IKA:lla tehtävillä sekoituksilla öljyhaudetta jäähdytetään virtaavan veden avulla. Näin lämpövaipassa kiertävän öljyn lämpötila laskee ja sitä kautta myös sekoituskammiossa pyörivän massan lämpötila laskee. Jäähdytysvaihe kestää suunnilleen yhtä kauan sekä tuotannossa että IKA:lla tehtävissä sekoituksissa.

#### Yhden sekoituksen kokonaiskesto

Kaiken kaikkiaan tuotannolta kuluu yhden massan sekoittamiseen alusta loppuun noin seitsemästä kahdeksaan tuntia. IKA massansekoittimella yhden massan valmistus alusta loppuun kestää kymmenestä kahteentoista tuntia.

Kestoon vaikuttaa paljon se, miten usein sekoitusta joudutaan auttamaan käsin ja miten paljon massan lämpötila poikkeaa tavoitteesta eli miten paljon erilaisia yllä kuvattuja ongelmia sekoituksen aikana ilmenee.

### 3.5 Tuotannon valmistuspöytäkirjan sovellus pienen mittakaavan elastomeerimassojen sekoitukseen

Yritys A:n tuotannossa elastomeerimassat valmistetaan tarkkaan säädellyn työjärjestyksen mukaan. Siispä myös pienen mittakaavan IKA HKD 2.5 massansekoittimella sekoitetut elastomeerimassat piti valmistaa mahdollisimman samalla tavalla.

Valmistuspöytäkirja laadittiin tuotannon sekoitusprosessin pohjalta. Toistettavan sekoitusprosessin varmistamiseksi oli valmistuspöytäkirjassa kaikki ne toiminnot alusta loppuun, jotka tiedettiin yhden massan valmistuksen aikana tehtävän. Valmistuspöytäkirjaan kirjataan ylös tietoja valmistuksen aikana kuten eri sekoitusvaiheiden alkamisaikoja, massan lämpötiloja, sekoituskammion paineita yms. Näiden lisäksi tilaa oli varattu myös huomioille.

Valmistuspöytäkirjan käyttöön on monta hyvää syytä:

- Jokaisesta massasta saadaan hyvät muistiinpanot joiden avulla kyseisen massan valmistusprosessia voidaan tarkastella myöhemminkin.
- Valmistuspöytäkirjaa noudattamalla mitään oleellista ei jää kirjaamatta ja jokainen työvaihe tulee tehdyksi samassa järjestyksessä ja samalla tavalla.
- Valmistuspöytäkirjaa käyttämällä massojen keskinäinen vertailukelpoisuus on hyvä.
- Valmistuspöytäkirjan käyttö säästää runsaasti aikaa ja vaivaa, kun jokaista toimenpidettä ei tarvitse käsin kirjoittaa laboratoriovihkoon.
- Valmistuspöytäkirjaa käyttämällä voidaan varmistua elastomeerimassojen sekoitusprosessin pysyvän samana mittakaavaa pienennettäessä.

### 3.6 Polysiloksaanin haihdutuspöytäkirja

Yksi tärkeimmistä raaka-aineista polymeerimassoja valmistettaessa on polysiloksaani . Polysiloksaanieristä mitataan haihtuvaprosentti, joka tarkoittaa sitä määrää nestettä, jonka erä sisältää ja joka sieltä on mahdollista haihduttaa. Koska polysiloksaanierien haihtuvaprosenttien tulee täsmätä tuotannossa käytettävien erien kanssa, tehtiin myös haihduttamisprosessia varten oma valmistuspöytäkirjansa.

Haihtuvaprosenttia säädettiin IKA HKD 2.5 sekoittimella seuraavan menetelmän mukaisesti:

- Kun tiedetään haihdutettavan polysiloksaanimassan paino, massan haihtuvaprosentti ja se haihtuvaprosentti johon pyritään, voidaan laskea sen nestemäärän paino, joka halutaan haihduttaa pois polysiloksaanista.
- Punnitaan polysiloksaani IKA sekoittimeen.
- Käynnistetään öljyhauteen lämmitys, öljyn tavoitelämpötilaksi asetetaan 150 °C.

- Käynnistetään vakuumpumppu ja pyritään pääsemään mahdollisimman alhaiseen paineeseen. Tavoitteena on saada noin 20-30 mbar:n paine sekoituskammioon.
- Käynnistetään sekoitus.
- Kun polysiloksaanin lämpötila on noussut tarpeeksi korkealle, alkaa nestettä haihtua vakuumin ansiosta.
- Haihtuva neste imetään sekoituskammion ulostuloletkun kautta jäähauteeseen upotettuun vaa'alla taarattuun lasipulloon.
- Haihtuvan nesteen määrää seurataan ja pulloa punnitaan tarpeen mukaan.
- Kun alussa lasketun painon verran nestettä on saatu haihdutettua, haihdutus lopetetaan ja jäähtymisen jälkeen polysiloksaani kerätään talteen.

Tällä menetelmällä valmistettiin sellaisia polysiloksaanieriä, joiden haihtuvaprosentti oli pienempi kuin raaka-aineen haihtuvaprosentti. Tulokset varmistettiin standardianalyseillä ennen haihdutettujen polysiloksaanierien käyttämistä Elastomer A –sekoituksissa.

### 3.7 Muut valmistuspöytäkirjat

Kaikkiin toistettaviin, monta kertaa jollakin laitteella tehtäviin työvaiheisiin tehtiin oma pöytäkirjansa. Näiden ansiosta on helppo pitää kirjaa tehdyistä työvaiheista ja yksittäisen tehdyn työvaiheen yksityiskohdista. Tällaisia pöytäkirjoja olivat esimerkiksi:

- Elastomer A:n muokkaaminen Elastomer B:ksi kaksitelasekoittimella. Kaksitelasekoittimessa on kaksi suurta toisiaan vasten pyörivää telaa. Telojen väliin syötetty materiaali sekoittuu tiiviiksi homogeeniseksi massaksi. Menetelmässä otetaan IKA:lla sekoitettu erä Elastomer A:ta, pehmitetään se, lisätään siihen peroksidia ja telataan lopuksi homogeeniseksi levyksi. Muokkaus on helppoa ja nopeaa.
- Polysiloksaanin haihtuvaprosentin nostaminen. Tyypillisesti polysiloksaanin haihtuvaprosenttia piti laskea, mutta joitakin massoja varten sitä piti nostaa. Operaatio oli yksinkertainen: laitetaan polysiloksaani sekoittumaan IKA sekoittimen sekoituskammioon ja lisätään sinne samaa nestettä, jota polysiloksaani jo sisältää. Näin voidaan haihtuvaprosenttia nostaa kunhan varmistetaan että neste sekoittuu hyvin massan joukkoon. Myös nämä massat analysoidaan standardianalyseillä ennen niiden käyttöä.

## 4 Materiaalit

### 4.1 Massan raaka-aine koostumuksen vaikutus sekoittumistehokkuuteen

Liitteessä 1 on listattu sekoitettujen elastomeerien raaka-ainekoostumukset. Sekoitussarjan kaikki massat eroavat toisistaan jollakin tavalla. Myös niiden suhteellinen vaikeusaste vaihtelee. Suhteellisella vaikeusasteella tarkoitetaan sitä, miten helppoa kyseisen raaka-ainekoostumuksen omaava elastomeerimassa on sekoittaa onnistuneesti homogeeniseksi massaksi. Raaka-aineet vaikuttavat suhteellisen vaikeusasteeseen seuraavasti:

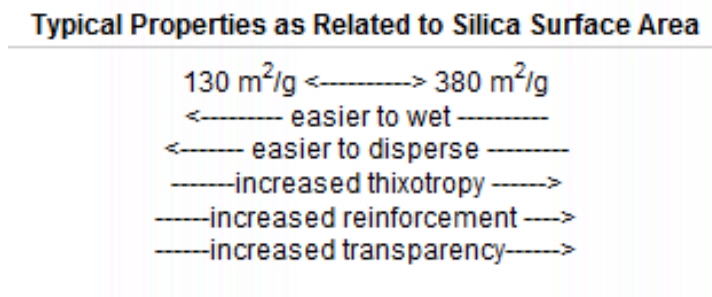
#### Siloksaanifluidi

Mitä suurempi siloksaanifluidin suhteellinen osuus massasta on, sitä helpompi se on sekoittaa homogeeniseksi. Suuri osuus siloksaanifluidia pehmentää massaa ja vähentää sekoituksen sekoittimeen kohdistamaa kitkavoimaa. Tällöin myös massan lämpötila on alhaisempi. Suuri määrä siloksaanifluidia aiheuttaa massan pehmeyttä ja tahmeutta. Pieni määrä siloksaanifluidia tekee massoista kuivia, lohkeilevia ja jäykkiä.

#### Silika

Sekoituksissa käytettiin kuutta eri silikaa. Niiden ominaisuudet vaikuttivat suuresti siihen, millä tavalla elastomeerimassat käyttäytyivät sekoitusten aikana. Nyrkkisääntönä mitä suurempi osuus silikaa massasta on, sen vaikeampaa sen homogeeniseksi sekoittaminen on. Silikan lisääminen kuivattaa massaa ja tekee sen jäykemmäksi, jolloin sen homogeeniseksi sekoittaminen on vaikeampaa ja kestää kauemmin. Suuri määrä silikaa massassa synnyttää korkean rasitusvoiman (kitkavoima), joka aiheuttaa laitteen lämpötilan nousua. Tämä lämpö siirtyy suoraan massaan sekä poistuu lämpöhäviöinä.

## Silikan pinta-ala



Kuva 8. Silikan pinta-alaan liittyviä ominaisuuksia. <sup>7</sup>

**Easier to wet:** miten helposti silika ylläpitää kosketuspintaa nesteen kanssa, pienemmän pinta-alan silika ei siis tarvitse niin paljon siloksaanifluidia sen pinnoittamiseen kuin suuremman.

**Easier to disperse:** miten helposti silika hajaantuu, pienemmän pinta-alan silika on siis helpompaa saada sekoitettua polysiloksaanin joukkoon.

**Increased thixotropy:** lisääntynyt tiksotropia eli lepojähmeys, pienemmän pinta-alan silika ei ole siis niin jähmeää ja täten se on helpompaa sekoittaa.

**Increased reinforcement:** lisääntynyt vahvistuskyky, pienemmän pinta-alan silika ei siis vahvista ja tee massasta yhtä jäykkää ja kestäväää kuin suuremman pinta-alan silika.

**Increased transparency:** lisääntynyt läpinäkyvyys, pienemmän pinta-alan silika ei ole siis niin läpinäkyväää kuin suuremman pinta-alan omaava.

## 4.2 Eri suodattimet ja niiden käyttö massojen sekoituksissa

Erilaisia suodattimia käytettiin estämään lian, nesteen ja muiden epäpuhtauksien pääsy sekoituskammioista vakuumpumpulle asti. Suodatin on tärkeässä roolissa kun kaikkien raaka-aineiden lisäysten jälkeen massan lämpötila nostetaan halutulle tasolle ja kytketään vakuumpumppu päälle.

Suodattimen tukkoisuus huomattiin muutamasta seikasta:

- Vakuumpumpun pumppauksesta aiheutuva ääni muuttui.
- Paine sekoituskammiossa ja letkuissa alkoi nousta huomattavasti halutusta 600 mbar:sta.

- Tukossa oleva suodatin näytti kastuneelta ja sen väri muuttui.

Mitä pidempään suodatin oli tukossa sekoituksen aikana, sitä suuremmalla todennäköisyydellä se vaikutti haitallisesti sekoituksessa saadun massan laatuun.

Käytetyt suodattimet aikajärjestyksessä ja niiden toimivuus:

1 nm suodattimet: eivät sopineet sekoitukseen hyvin sillä ne menivät tukkoon jo lyhyenkin käytön jälkeen.

10 - 50 nm suodattimet: sekoitusten aikaiset häiriöt ja katkot vähenivät huomattavasti.

HEPA FILTER suodattimet: eivät menneet tukkoon sekoitusten aikana käytännössä ollenkaan jolloin kaikki katkot vakuumpumpun käytön yhteydessä vältettiin.

## 5 Menetelmät

### 5.1 IKA 2.5 sekoittimen sekoitustehon tutkiminen ja sopivan kerralla sekoitettavan eräkoon selvittäminen

Valitun IKA 2.5 HKD sekoittimen toimintaa ja ominaisuuksia tutkittiin ennen varsinaisten sekoitusten aloittamista. Eräs tutkittavista asioista oli sekoittimen sekoitustehon riittävyden varmistaminen ja oikean kerralla sekoitettavan massan annoskoon selvittäminen.

Alunperin kerralla sekoitettavan massan kooksi suunniteltiin 600 g. Testillä haluttiin varmistaa sekoitustehon riittävyys. Testi suoritettiin niin, että sekoittimeen punnittiin 600 g vertailukelpoista vanhaa elastomeerimassaa, jonka tiedettiin käyttäytyvän samalla tavalla kuin valmistettavat massat. Testimassaan lisättiin pieni määrä punaiseksi värjättyä massaa, jonka tarkoituksena oli mitata sekoitustehoa. Värjätyn massan sekoittuminen muun massan joukkoon mittaisi sekoitustehoa hyvin, sillä elastomeerimassa on vaaleaa, jonka seasta punainen väri erottuisi hyvin.

600 g tulokset on esitetty kuvissa 9-10.



Kuva 9. 600 g massa sekoituskammiossa ennen sekoittimen käynnistämistä.



Kuva 10. 600 g massa. Sekoitus ollut käynnissä 8 minuuttia.

600 g eräkoon tulokset:

- Elastomeerimassaa takertui sekoittimen sekoituslapoihin ja ne muodostivat kimpaleita, jotka eivät enää sekoittuneet kunnolla, vaan saattoivat pyöriä suhteellisen selvästi paikoillaan sekoitinlapaan kiinnittyneinä. Näin massa muodostui huonosti sekoittuneita kohtia.
- Väriaine ei sekoittunut kunnolla eikä massasta tullut homogeenista.

Syy massan takertumisiin on massan liian pieni määrä sekoituskammiossa. Tällöin voi yksi tai useampi kimpale massaa pyöriä kohtaamatta suurta massakeskittymää sekoituslapojen pyöriessä toistensa lomitse. Tällöin ei osaan massasta kohdistu tarvittavia leikkaus- ja pyörimisvoimia jolloin sekoitus jää puutteelliseksi.

Testin perusteella suurempaa 800 g eräkokoä kokeiltiin. Tulokset on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11. 800 g massa. Sekoitus ollut käynnissä 16 minuuttia.

800 g eräkoolla sekoittuminen onnistui hyvin. Massan sekoittumistehokkuutta kokeiltiin varmuuden vuoksi myös 900 g eräkoolla, mutta tuloksissa ei havaittu eroa 800 g:n eräkokoon nähden.

Eräkoon testausten lopputulokset:

- 600 g – väri sekoittui melko huonosti ja massassa on selvästi sekoittumattomia kohtia
- 800 g – kauttaaltaan tasavärinen ja yhtenäinen massa.
- 900 g - tasavärinen, hyvin sekoittunut ja homogeeninen massa

Alunperin suunniteltu 600 g:n erä koko nostettiin 900 g:aan testitulosten perusteella. 900 g oli käytännössä maksimikoko erän suuruudelle, sillä sekoituskammioon ei mahdu kerralla paljon massaa. Kokeiluissa yli 900 g massoilla havaittiin, että osa massasta painautuu ja liimautuu kiinni kammion seinämiin. Lisäksi myös silikan ja siloksaanifluidin lisääminen olisi hankalampaa sillä tällöin kerralla lisättävät raaka-aineannokset olisivat niin suuria että massaa olisi vaikeaa saada sekoitettua.

## 5.2 IKA:lla sekoitettavien elastomeerimassojen lämpötilan nosto eristystä parantamalla

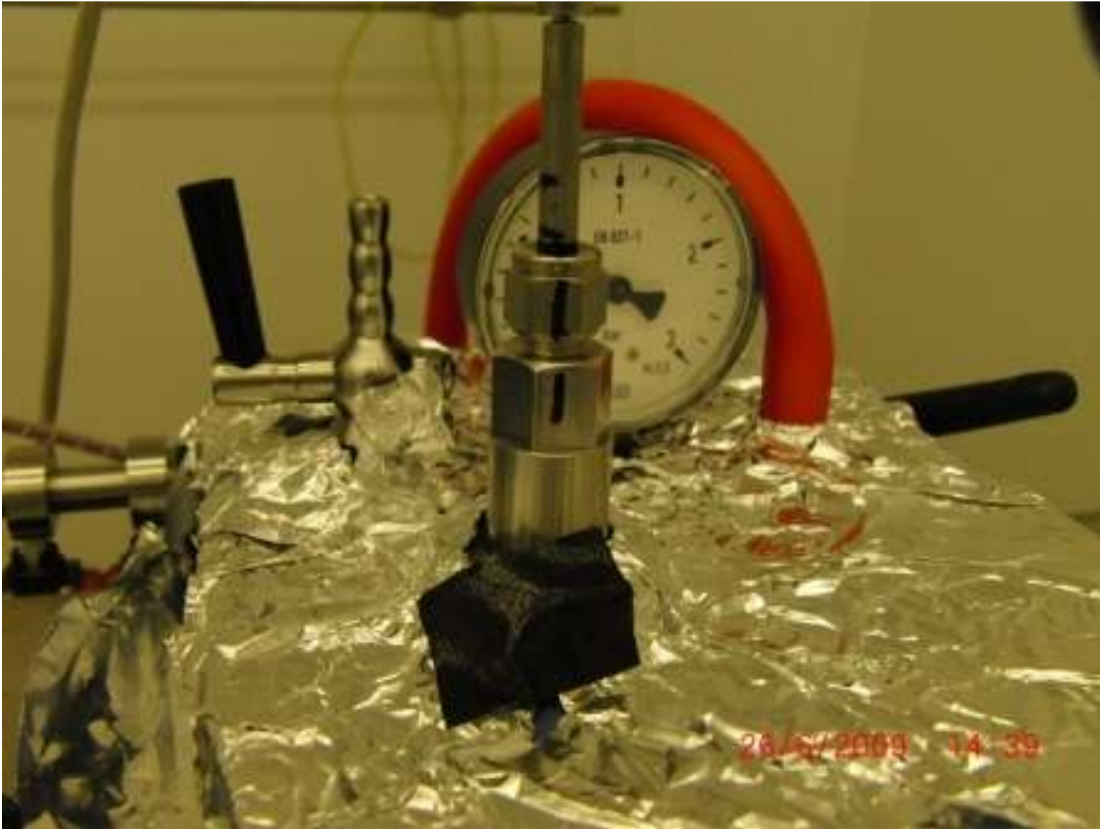
Suurin heikkous pienen mittakaavan IKA sekoittimessa tuotannon sekoittimeen verrattuna on sen vaikea ja hankala lämmönsäätely. IKA sekoittimen lämmöneristys on huono ja sitä ei alunperinkään ole suunniteltu käytettäväksi sellaisissa sekoituksissa joissa massaa on tarkoitus lämmittää 170 - 180 °C:n lämpötiloihin asti.

Yksi suurimmista pulmista oli se, että suoritetuissa testeissä ei käytetyllä IKA massansekoittimella saatu sekoitettavan massan lämpötilaa 170 - 180 °C:n välille. Vain nostamalla öljyn lämpötila hyvin korkealla oli massan lämpötila mahdollista saada tälle koko sekoituksen onnistumisen kannalta kriittiselle tasolle. Syyt suuriin lämpöhäviöihin ovat IKA HKD 2.5 laitteen rakenne, eristyksen puuttuminen ja ulkopintojen kuumeneminen massan lämpötilaa nostettaessa. Lisäksi laitteen lämpövaippa ei ympäröi koko sekoituskammiota vaan vain sen alaosaa.

IKA massansekoitinta käytettäessä sen lämpöputkissa kiertävä kuuma öljy ei saa ylittää 200 °C:n lämpötilaa tai laite vaurioituu. Testeissä oli kuitenkin havaittu, että 200 °C öljy ei riitä lämmittämään massaa tarpeeksi. Lämpötila saatiin korkeintaan noin 160 °C tasolle, eli tavoitteesta jäätin vielä 10 - 15 °C.

Lämpöhäviöitä päätettiin pienentää laitteen eristystä parantamalla.

Aluksi testattiin kuvassa 12 näkyvää folioeristystä, jolla sekoitettavan elastomeerimassan lämpötilaa saatiin nostettua noin 3 - 5 °C.



Kuva 12. IKA:n pinnoille rakennettu folioeristys.

Lämpöhäviöt kartoitettiin perusteellisesti lämpökameran avulla. Testeissä massansekoittimella sekoiteltiin vanhoja massoja, joiden ominaisuudet vastasivat mahdollisimman pitkälti niitä massoja, joita oli tarkoitus valmistaa. Näin saatiin hyvä käsitys lämpöhäviöiden suuruudesta suunnitelluissa työskentelylämpötiloissa. Kuvissa 13 - 15 näkee hyvin eristyksen vaikutuksen.

IKA HKD 2.5 massansekoittajalle rakennettiin erillinen eristys lasivillasta. Lasivillakerrosta täydennettiin lämpöä eristävällä alumiiniteipillä ja foliolla. Kuvassa 16 on esitetty jo melko hyvin eristetty IKA HKD 2.5.

Lisäksi sekoitusprosessia muokattiin niin, että lämpötilan nosto portaistettiin. Täyttä lämmitystä ei siis kytketty heti raaka-aineiden lisäysvaiheen päätyttyä, vaan lämpötilaa nostettiin jonkin verran jo lisäysvaiheen aikana. Näin saatiin kasvatettua sitä lämpöpiikkiä, joka ajoittuu hetkeen juuri ennen vakuumin kytkemistä.



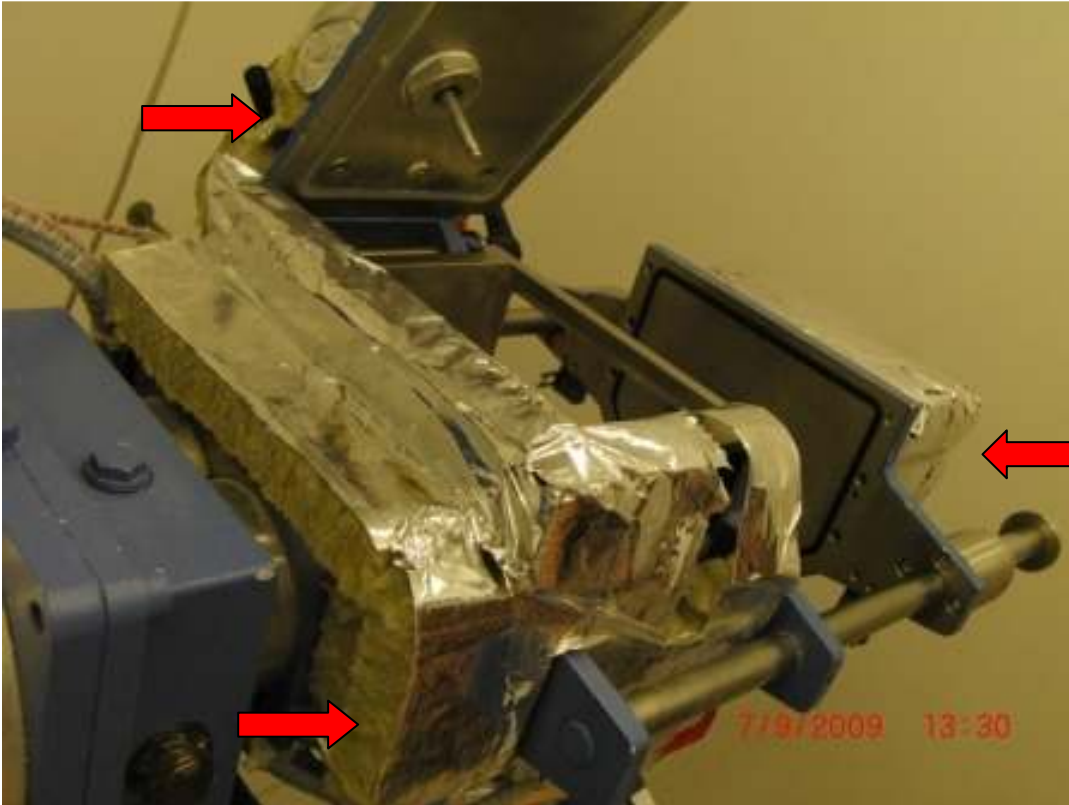
Kuva 13. Osittain eristetty sekoittimen takaosa ylhäältäpäin kuvattuna.



Kuva 14. Sekoitin edestä kuvattuna ja muutama jäljellä oleva ongelmakohta.



Kuva 15. Etuseinämän vuotokohtat on saatu tukittua.



Kuva 16. Sekoittimen oikea seinämä on irti ja kansi on auki. Kuvasta näkee hyvin eristekerroksen paksuuden.

### 5.3 IKA massansekoittimen vakuuiongelmien ratkaisu

Tuotannossa massaa sekoitettaessa tulee sekoituskammiossa olla noin 600 mbar:n paine siitä eteenpäin kun kaikki raaka-aineet on lisätty ja massan lämpötila on saatu nostettua oikealle tasolle. Sama vaatimus koski siis luonnollisesti myös IKA:lla tehtäviä sekoituksia.

Tuotannon massansekoittimeen on kytketty tehokas vakuumpumppu ja sen ohjailuun sopivat yhteydet ja laitteet. IKA massansekoittimella samaan pyritään erillisellä vakuumpumpulla, joka kytketään kiinni sekoituskammioon.

Vakuumpumppu kytketään IKA:aan seuraavasti:

- Typeä syötetään sekoituskammioon.
- IKA:n sekoituskammiossa on ulostulo, johon kytketään sopiva lämpöeristetty kumiletku
- Tämä kumiletku kiinnitetään painemittariin.
- Painemittarin toiseen päähän laitetaan kumiletku, joka johdetaan suodatinkiekkoon.

- Suodatinkiekon toisesta päästä kumiletku kiinnitetään säädettävään ilmaventtiiliin, jolla sekoituskammion painetta ohjataan.
- Ilmaventtiilin toisesta päästä kumiletku ohjataan viimein vakuumpumppuun.

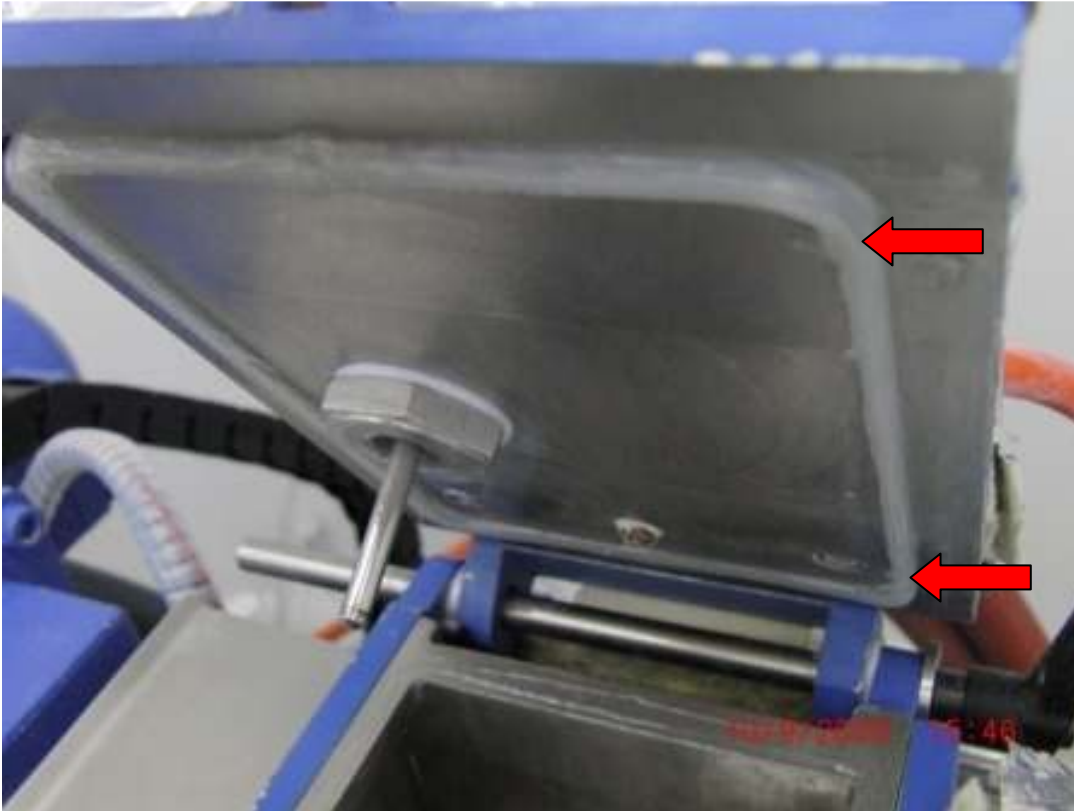
Järjestelmän toimintaperiaate on seuraava:

- Vakuumpumpun imuvoima synnyttää vakuumin sekoituskammioon.
- Painemittari näyttää sekoituskammiosta suodattimelle asti vallitsevan paineen.
- Ilmaventtiilillä voidaan säädellä vakuumin tasoa: jos venttiili on kiinni, pyrkii vakuumpumppu täyteen vakuumiin ja yleensä saavuttaa noin 20 - 50 mbar:n paineen – eli alipaineen. Mitä enemmän auki ilmanottoventtiili on, sitä lähempänä normaalipainetta (1013 mbar) sekoituskammion paine on. Näin siis säädellään sekoituskammion painetta.

Vakuumpumpulla saavutettavan alhaisimman mahdollisimman paineen taso vaihtelee suuresti massasekoittimen tiiviystä riippuen. Lisäksi sekoituskammion eri seinämällä olevien mustien kumitiivisteiden pitää olla hyvin paikallaan ja mahdollisimman puhtaita. Jos kumitiivisteet ovat huonosti paikoillaan tai sekoituskammion seinämiä ei ole kiristetty kunnolla, vuotaa sekoituskammioon ilmaa vakuumpumpun ollessa päällä. Tällöin mitä pahempi vuoto on, sitä kauemmas jääetään vakuumpumpun maksimivakuumista (20-30 mbar).

Ongelmaksi muodostui ajoittainen vakuumin heikko teho. Pahimmillaan vakuumpumppu ei saanut imettyä painetta 600 mbar:ia alemmas vaikka sen pitäisi päästä jopa 30 mbar tasolle.

Sekoituskammion kannen eriste ja molempien seinien eristeet olivat likaisia joten niitä huollettiin tarpeen mukaan. Kuvassa 17 näkyy kannen tiiviste.

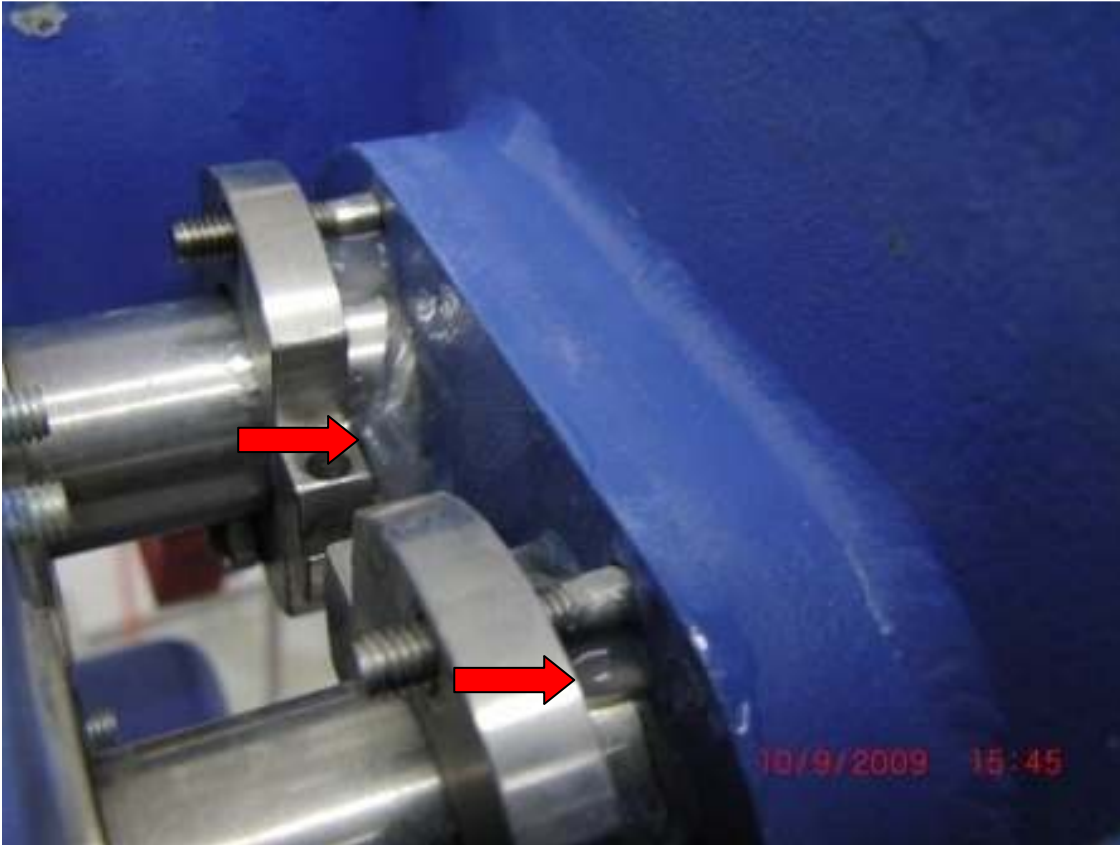


Kuva 17. Kannen tiiviste on vaihdettu toisenlaiseen kokeiluja varten.

Ilmaa pääsi sekoituslapojen akseleiden kaulusten väleistä sekoituskammioon. Akseleiden kaulukset ovat ne kohdat, joista IKA HKD 2.5:n kaksi sekoituslapaa työntyvät sekoituskammioon. Ilman kulkeutuminen sekoituskammioon havaittiin parhaiten niin, että jauhemaista silikaa tuprutettiin sekoittimen päälle sekoituslapojen pyöriessä täydellä teholla ja vakuumpumpun ollessa käynnissä.

Seuraavaksi pulverimaista silikaa ripoteltiin sekoituskammion sisäpuolelle ja vakuumpumpun letkujen paikkaa vaihdettiin. Tällöin vakuumpumppu puhalsi ilmaa sekoituskammion sisään, jolloin sinne muodostui ylipaine. Ylipaine pyrki tasaantumaan niin, että ylimääräinen paine purkaantui sieltä mistä se helpoiten pääsi kuljettaen jauhemaista silikaa ilmavirtauksen mukana.

Vuotokohta tukittiin käyttämällä vakuumirasvaa, jota käytetään tiivistyksen parantamiseen. Kuvassa 18 näkyy vakuumirasvan käyttö vuotokohtien tukkimisessa.



Kuva 18. Vakuumirasvaa on juuri laitettu kaulusten alle.

#### 5.4 Muutamissa sekoitetuissa massoissa ilmenneet värvirheet ja vian korjaus

Suunniteltujen sekoitusten loppupuolella muutamasta peräkkäin sekoitetusta massasta tuli väriltään hyvin sinertäviä. Normaalisti sekoitetut massat olivat hyvin vaaleita, lähes valkoisia

IKA HKD 2.5 sekoittimessa on kaksi toisiensa lomitse pyörivää sekoituslapaa, jotka työntyvät sekoituskammion läpi vaakasuoraan. Molempia sekoituslapoja pyörittää akseli, joka tulee toisesta sekoituskammion seinämästä läpi ja menee ulos toisesta. Läpimenokohdissa on tiivisteet ja niitä suojelee ulkopuolelta pienet metalliset suojuspalat.



Kuva 19. Molempien sekoitusakseleiden ylemmät suojuspalat on otettu pois. Alemmat palat ovat vielä paikallaan. Mustaa likaa on nähtävissä kuvassa.

Suojuspalat irrotettiin ja tiivistelevyjen kunto tutkittiin. Tiivistelevyjen havaittiin olevan melko likaisia, mutta ennen kaikkia jonkinlaista mustaa likaa näytti olevan tiivistelevyjen reunoissa, eli sekoitusakseleiden lomissa. Kuvassa 19 punaiset nuolet osoittavat likaantuneita kohtia.

Likaantuneita kohtia putsattiin ja jokaisen putsauksen välissä sekoitettiin uusi testimassa. Pikkuhiljaa massojen värivirheet korjaantuivat ja kuvassa 19 näkyvät likaantuneet kohdat pysyivät puhtaina.

Syy massojen värjäntymiseen oli löytynyt. Vanhan Elastomeeri A:n käyttö putsauksen apuna auttoi, sillä sekoitettaessa vanhaa massaa sekoittimeen kohdistuu samoja vääntö-, kitka- ja muita voimia joita siihen kohdistuu uuttakin massaa sekoitettaessa.

Likaisuus oli mitä varmimmin johtunut aikaisemmin käytetystä vakuumirasvasta. Vakuumirasvalla oli paikattu vuotavia kohtia kun vakuumin kanssa oli ollut ongelmia. Vakuumirasvan laittamisen jälkeen oli tehty useita sekoituksia ilman mitään ongelmia tai oireita. Jostain syystä tarpeeksi monen sekoituskerran jälkeen vakuumirasvaa oli ilmeisesti kulkeutunut sekoituskammion ulko- ja sisäseinän väliseen tilaan. Siellä se oli kuumuuden

ja kitkan ansiosta likaantunut, jonka jälkeen sitä kulkeutui valmistettavien massojen sekaan.

### 5.5 Viskositeetin ja aktiivisuuden mittaus

Sekoitetujen elastomeerimassojen viskositeetti ja aktiivisuus mitattiin käyttämällä RPA 2000 Alpha Technologies reometriä, joka on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20. Viskositeetin ja aktiivisuuden mittaukseen käytetty reometri.<sup>8</sup>

RPA 2000 reometrillä mitataan sekoitetujen elastomeerimassojen viskositeetti ja elastiset ominaisuudet sekä niiden Elastomer A -muodossa että ristosilloittaja peroksidia sisältävässä Elastomer B -muodossa.

RPA 2000 on helppo ja nopea käyttää. Mitattavia parametreja ovat esimerkiksi lämpötila, värähtelymittaukset sekä aika. Näytteeseen kohdistettavaa värähtelykulmaa, lämpötilaa ja vääntömomenttia voidaan mitata erittäin tarkasti.<sup>8</sup>

Aktiivisuuden mittauksessa käytettiin reagenssina titaani (IV) isopropoksidia, joka haihtuu päästessään kosketuksiin ilman kanssa. Reagenssia säilytetään eksikaattorissa ja sitä käsiteltäessä käytetään aina hanskoja. Työssä käytettiin yritys A:n työohjeita.

Viskositeetti ja aktiivisuus mitattiin seuraavalla menetelmällä:

Aluksi tehtiin mitattavasta Elastomer A:sta kaksi 5 g:n näytepalloa. Näytepallo puristettiin reometrissä. Viskositeetti laskettiin ottamalla keskiarvo rinnakkaisten näytepallojen viskositeeteistä.

Seuraavaksi punnittiin  $15,0 \pm 0,1$  g Elastomer A:ta ja se laitettiin sekoittumaan minisekoittimeen, jonka sekoitusnopeudeksi asetettiin 15 rpm. Sekoituskammioon pipetoitiin 200  $\mu$ l titaani (IV) isopropoksidia, jonka jälkeen massaa sekoitettiin 10 minuuttia. Sekoituksen lopuksi massasta tehtiin kaksi 5 g:n näytepalloa ja niiden viskositeetti mitattiin reometrillä. Näiden kahden pallon viskositeettien keskiarvo laskettiin ottamalla keskiarvo rinnakkaisten näytepallojen viskositeeteistä.

Aktiivisuus saatiin kun titaani (IV) isopropoksidia sisältävien näytepallojen viskositeetin keskiarvo jaettiin titaani (IV) isopropoksidia sisältämättömien näytepallojen viskositeetin keskiarvolla.

## 5.6 Silloittamisprosessi

IKA HKD 2.5 sekoittimella sekoitettuihin Elastomer A -elastomeerimassoihin lisätään ristosilloituskatalyytti peroksidia liitteen 2 mukaan. Peroksidin sekoitus Elastomer A -massaan suoritettiin yksinkertaisella kaksitelasekoittimella. Työssä käytettiin yritys A:n työohjeita. Näin saadut Elastomer B -massat silloitetaan.

## 6 Tulokset

### 6.1 Suoritetut elastomeerisekoitukset

Useiden epäonnistuneiden sekoitusten jälkeen saatiin lopulta 37 kpl Elastomer A ja 37 kpl Elastomer B -massoja sekoitettua. Kaikille 37:lle Elastomer A- ja Elastomer B -massoille tehtiin samat analyysit. Elastomer A -massoista analysoitiin viskositeetti ja aktiivisuus. Elastomer B -massoista analysoitiin viskositeetti ja silloittuminen. Analyysitulokset on esitetty liitteissä 3 ja 4. Analyysit suoritettiin yritys A:n omien kvalifioitujen ja testattujen analyysimenetelmien mukaan. Joidenkin tulosten kohdalla olevat nollat tarkoittavat ettei kyseisiä analyysejä tarvinnut tehdä, sillä kyseisellä Elastomer A -massalla oli identtinen koostumus jonkun toisen Elastomer A -massan kanssa. Tällaiset massat eroavat toisistaan kuitenkin Elastomer B -muodoiltaan.

Alkuperäinen tavoite oli valmistaa 38 kpl massoja. 37 kappaletta massoja saatiin sekoitettua eli vain yksi sekoitus epäonnistui - massa M38\_A. Kyseinen sekoitus tiedettiin etukäteen yhdeksi vaikeammista ja sen tarkoitus olikin hahmotella ja tunnustella sitä rajaa, jota vaikeampia massoja tuskin on mahdollista saada sekoitettua. Massan vaikeusaste johtuu pienestä määrästä siloksaanifluidia, suuresta määrästä silikaa sekä käytetyn silikan suuresta pinta-alasta. Eli kaikki sekoitusta vaikeuttavat tekijät yhdessä massassa.

Onnistuneiden sekoitusten lopputuloksina saatiin homogeenisiä, puhdasvärisiä ja kirkkaita elastomeerimassoja.

Massan sekoituksen epäonnistuessa oli lopputuloksena kasa pieniä jauhomaisen silikan peittämiä kuivia kokkareita, joita oli mahdotonta saada menemään sekaisin edes suurillakaan puristus- ja leikkausvoimilla.

Sekoituksia tehtäessä huomattiin, että aiemmin selitetty massan vaikeusaste osoitti yleensä etukäteen ennen sekoituksen aloittamista jo mahdollisten ongelmien määrän ja sekoituksen keston.

### 6.2 Elastomer A -tulosten analysointi

Elastomer A -vaiheen tuloksia on erittäin vaikeaa analysoida, sillä 37 massaa ja 3 muuttujaa on vaikea yhdistelmä. Massoja on vaikeaa verrata toisiinsa sillä niissä on eri

määrä silikaa, silikoilla 6 eri pinta-alaa sekä massoissa on eri määrä siloksaanifluidia. Elastomer A -massojen analyysitulokset on esitetty liitteessä 3.

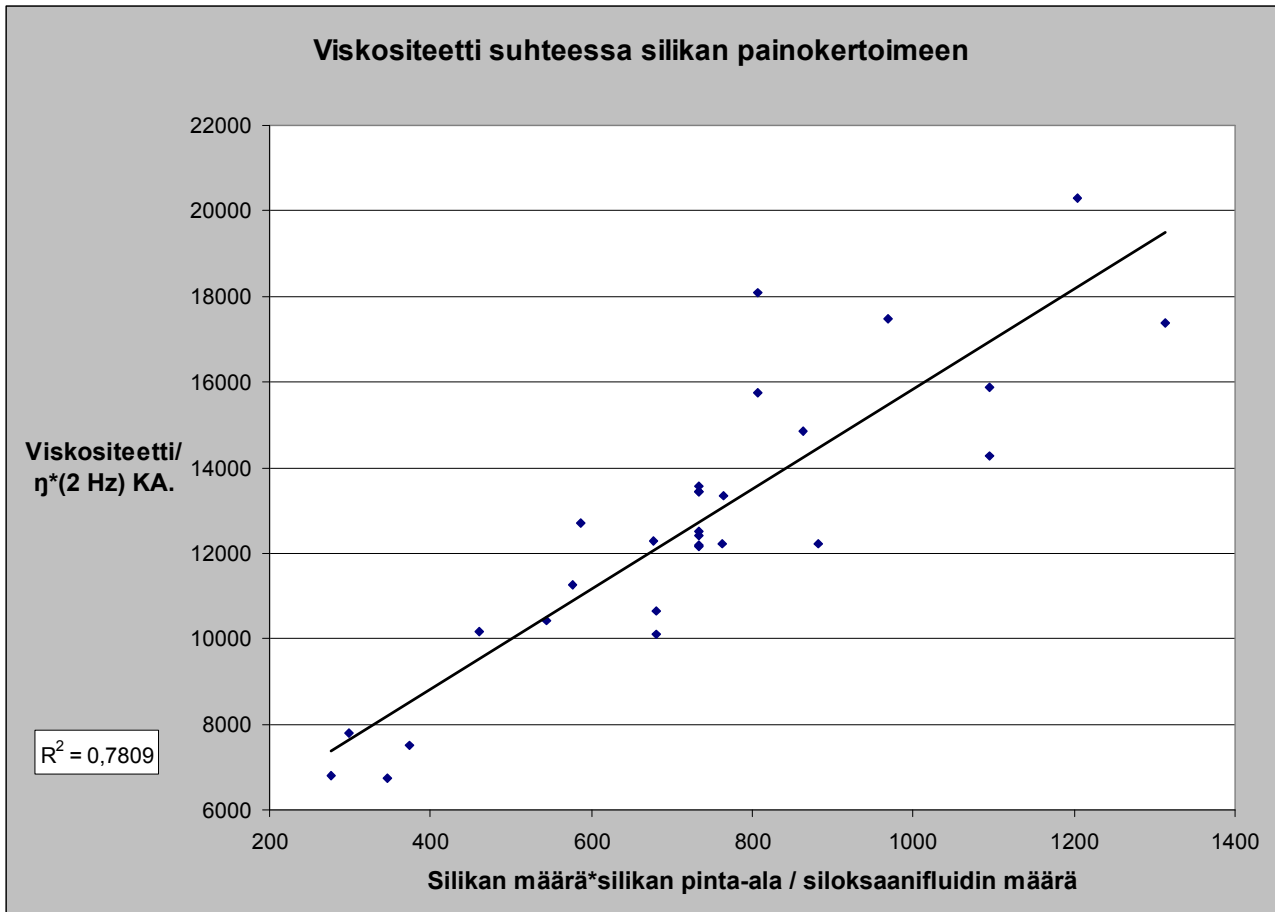
Tiedetään, että mitä enemmän massassa on silikaa suhteessa siloksaanifluidiin, sitä viskoosimpaa massan pitäisi olla.

Tiedetään, että mitä suurempi on massassa käytetyn silikan pinta-ala, sitä viskoosimpaa massan pitäisi olla.

Näiden tietojen pohjalta lasketaan kaikille massoille silikan painokerroin.

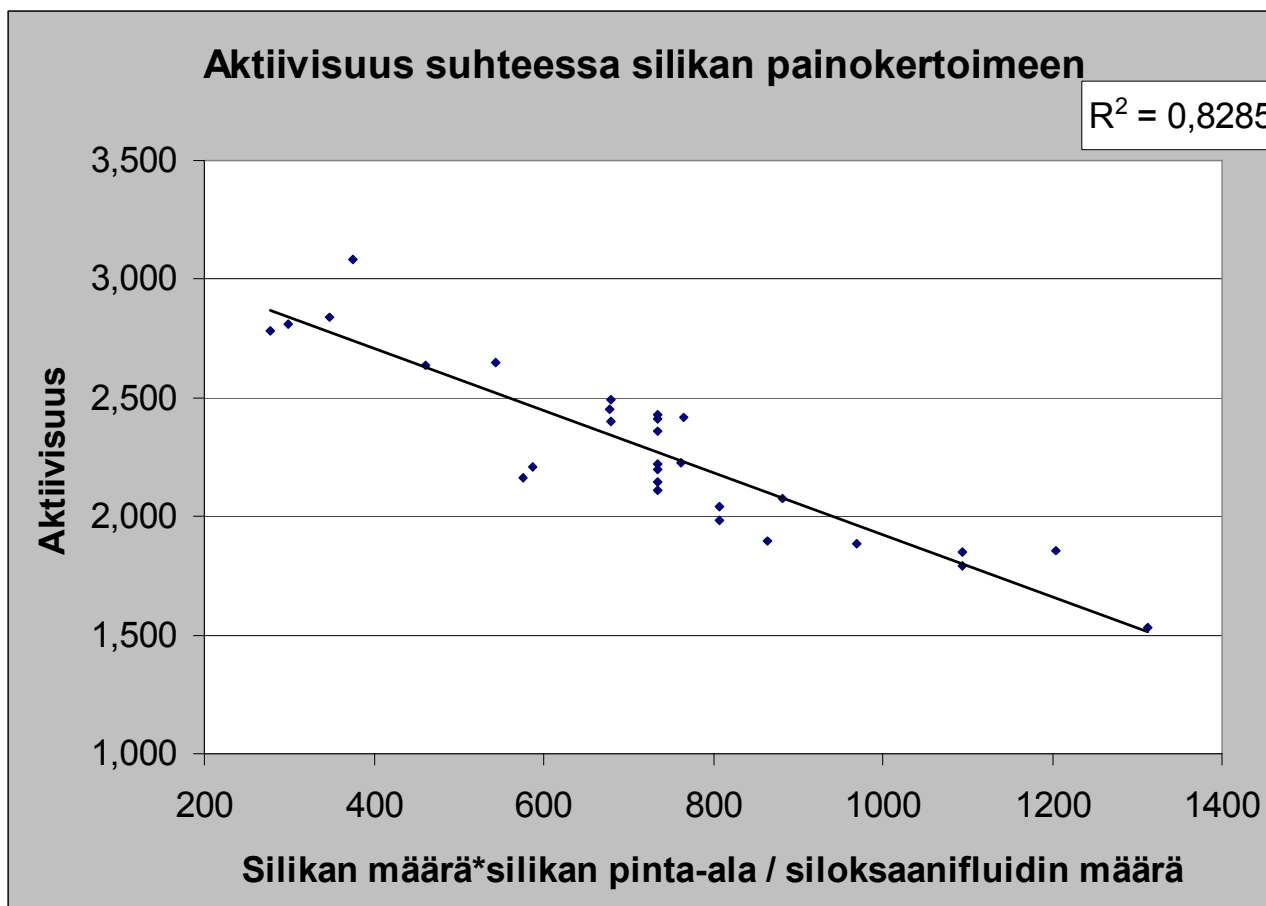
**Silikan painokerroin** = (Silikan määrä \* Silikan pinta-ala) / Siloksaanifluidin määrä.

Silikan painokerroin siis kertoo, miten suuri osuus massasta on silikaa massan muihin raaka-aineisiin nähden. Silikan painokerroin on siis suuri, jos silikan määrä on suuri ja/tai silikan pinta-ala on suuri sekä lisäksi siloksaanifluidia on vähän. Toisin sanoen, silikan painokerroin on siis pieni jos silikaa on vähän ja/tai silikan pinta-ala on pieni sekä lisäksi siloksaanifluidia on paljon suhteessa silikaan.



Kuvio 2. Viskositeetti suhteessa silikan painokertoimeen.

Kuvaajan 2 perusteella voidaan sanoa että mekaanisilta ominaisuuksiltaan massat ovat varsin lähellä toisiaan suhteessa niiden raaka-aine koostumukseensa.. Tuloksesta voidaan myös päätellä että massojen keskinäinen vertailukelpoisuus on hyvä ja niiden samalla tavalla valmistaminen on onnistunut hyvin. Massojen raaka-aineiden suhde näkyy viskositeettituloksissa hyvin sillä silikan painokertoimen kasvaessa myös viskositeetti kasvaa.

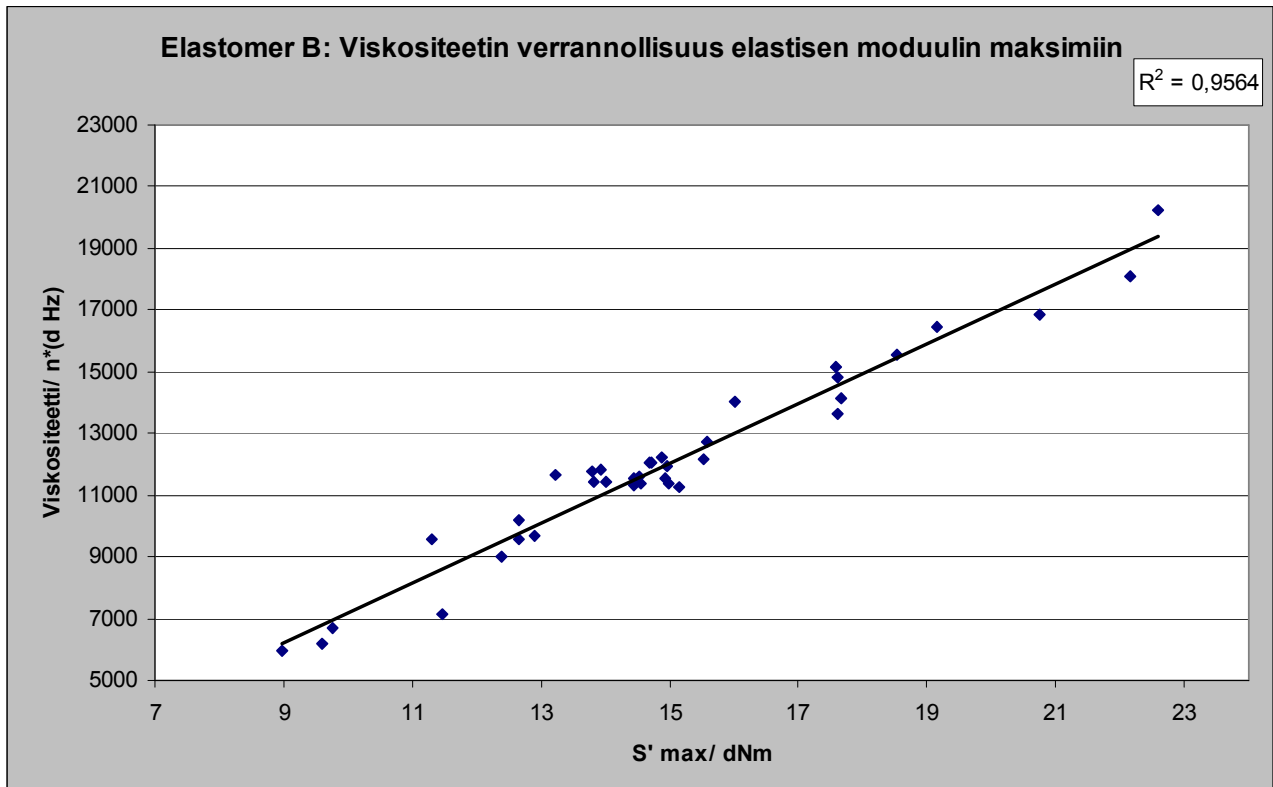


Kuvio 3. Aktiivisuus suhteessa silikan painokertoimeen.

Aktiivisuus kertoo miten paljon vapaita -OH -ryhmiä elastomeerimassaan sekoittuneen silikan pinnalla on. Kuvaajasta 3 voidaan päätellä että silikan painokertoimen noustessa aktiivisuus laskee. Silikan painokertoimen noustessa massan suhteellinen siloksaanifluidin osuus laskee. Tällöin sitä on kuitenkin sopiva määrä sitomaan suurin osa silikan pinnalla olevista vapaista -OH -ryhmistä. Kun silikan painokerroin laskee, eli siloksaanifluidin osuus massassa nousee, myös aktiivisuus nousee. Siloksaanifluidin osuuden noustessa siloksaanifluidi kyllä sitoutuu tehokkaasti silikan pinnalla oleviin vapaisiin -OH -ryhmiin, mutta siloksaanifluidin omat -OH ryhmät jäävät tällöin vapaaksi koska tällöin siloksaanifluidia on enemmän kuin tarpeeksi. Siloksaanifluidin osuutta kasvatettaessa ylimääräisen siloksaanifluidin osuus kasvaa jolloin myös sen omien vapaiden -OH ryhmien määrä kasvaa ja tätä kautta myös aktiivisuus kasvaa.

Tulos on looginen sillä kasvava aktiivisuus johtuu siloksaanifluidin liian suuresta määrästä. Silikan -OH -ryhmät on jo sidottu mutta tällöin siloksaanifluidissa olevat vapaat -OH -ryhmät nostavat aktiivisuutta.

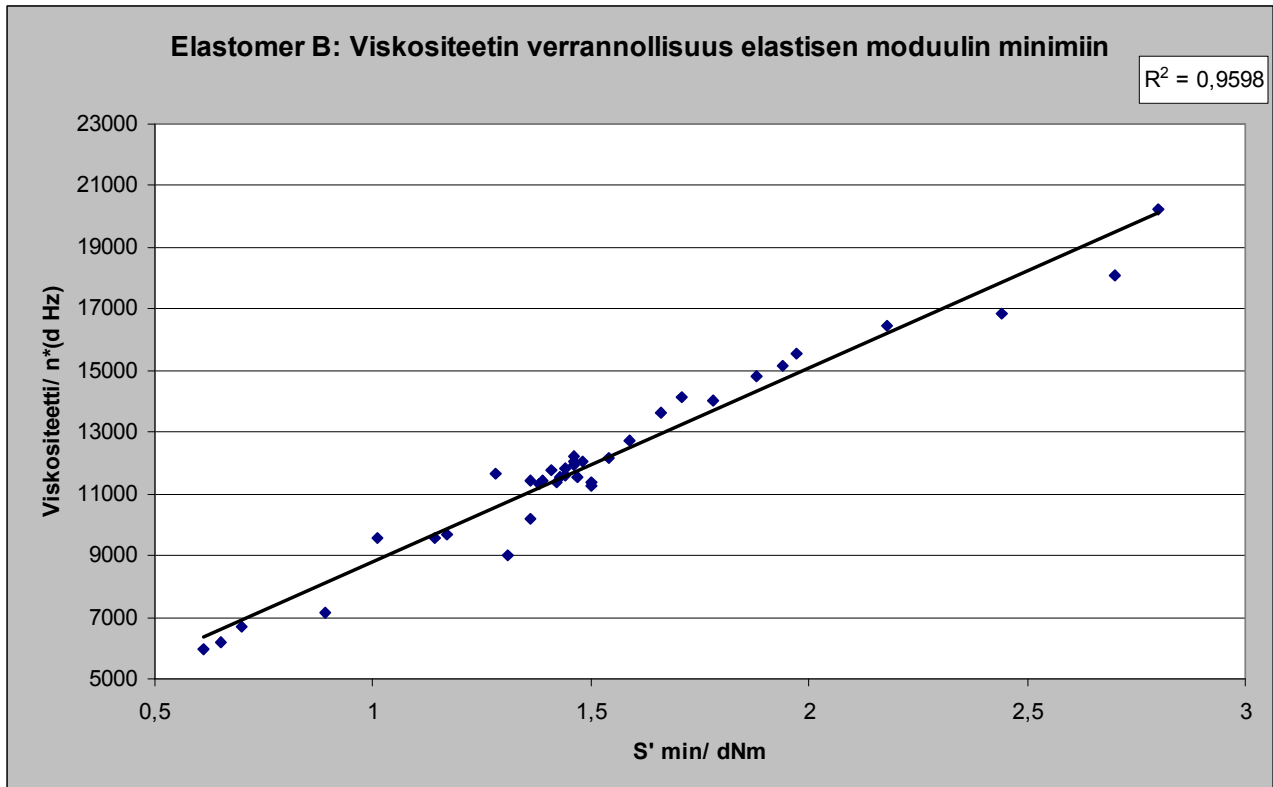
### 6.3 Elastomer B -tulosten analysointi



Kuvio 4. Viskositeetin verrannollisuus elastisen moduulin maksimiin.

Elastomer B -massojen analyysitulokset on esitetty liitteessä 4.

Massan mitattu viskositeetti-arvo on suorassa korrelaatiossa silloittumisen aikana mitatun maksimimoduulin kanssa. Mitä suurempi massan viskositeetti, sen jäykempi ja liikettä vastustavampi se on. Mitä suurempi elastinen moduuli, sen kumimaisempi ja sen suuremmalla voimalla massa vastustaa liikettä. Kuvaajassa 4 nähtävä näin suora korrelaatio viskositeetin ja elastisen moduulin maksimin välillä on siis erittäin looginen ja kertoo massojen tasaisesta laadusta. Pienet erot johtuvat massojen välisistä koostumuseroista (silikan määrä ja pinta-ala sekä siloksaanifluidin määrä).



Kuvio 5. Viskositeetin verrannollisuus elastisen moduulin minimiin.

Aivan kuten venytystä vastustavan voiman maksimiarvo eli elastisen moduulin maksimi, myös venytystä vastustavan voiman minimiarvo eli elastisen moduulin minimi on suoraan korrelaatiossa viskositeetin kanssa. Kuvaajan 5 osoittama tulos vahvistaa viskositeetin ja massan kumisyyden eli elastisen moduulin välistä selvää yhteyttä.

## 7 Johtopäätelmät

Opinnäytetyön (ja projektin tämän osan) lopullisena tavoitteena oli saada sekoitettua suuri määrä erilaisia elastomeerimassoja onnistuneesti.

Yhdessä vaiheessa jopa näytti siltä, että projekti saattaisi keskeytyä tai lykkääntyä teknisten vaikeuksien vuoksi. Suurimman esteen muodosti sekoitettavan massan lämpötilan kanssa olleet ongelmat, sillä tarpeeksi korkean lämpötilan tiedettiin olevan oleellinen seikka massojen onnistumisten kannalta.

Seuraavia suuria esteitä olivat vakuumin kanssa olleet ongelmat ja lopuksi omituiset värivirheet tehdyissä massoissa. Nämä ongelmat kuitenkin ratkaistiin ja suunnitellut sekoitukset saatiin tehtyä.

Massojen analyysit osoittavat, että massojen teko on onnistunut sillä niiden resepteissä eli raaka-aine koostumuksissa olevat erot heijastuvat suoraan niistä analysoituihin ominaisuuksiin: esimerkiksi viskositeettiin, aktiivisuuteen ja elastiseen moduuliin. Näin suora korrelaatio osoittaa että kehitetty sekoitusmenetelmä ja IKA sekoittimeen tehdyt muutokset ja korjaukset ovat olleet onnistuneita. Valmistuspöytäkirjan käyttö on edistänyt eri sekoitusten keskinäistä samankaltaisuutta ja varmistanut, että eri sekoitukset on tehty samalla tavalla. Elastomer A -massojen analyysitulokset eivät ole aivan yhtä lineaarisia kuin Elastomer B -massojen analyysitulokset. Tämä johtuu Elastomer A -massojen sekoitusprosessissa ilmenneistä ongelmista, mm. lämpötila-, paine- ja sekoittumisongelmista. Lisäksi Elastomer A -massojen sekoitusmenetelmää ja sekoituksissa käytettävää IKA HKD 2.5 massansekoittajaa paranneltiin kun puutteita havaittiin. Tämä menetelmän ja laitteen hienoinen muokkaus joidenkin massojen välillä aiheuttaa lievää epälineaarisuutta Elastomer A -massojen analyysituloksiin. Silti selvät riippuvuudet reseptin ja analysoitujen ominaisuuksien välillä osoittavat sekoitusmenetelmän toimivan luotettavasti ja toistettavasti.

Koska sekoitettujen elastomeerimassojen analyysit osoittivat selvää korrelaatiota massojen raaka-aine koostumusten ja niiden mitattujen ominaisuuksien välillä, osoittaa se tuotannon suuren mittakaavan sekoitusprosessin pohjalta kehitetyn pienen mittakaavan sekoitusprosessin toimivan halutulla tavalla ja näin myös sekoitusprosessin mittakaavan pienentämisen onnistuneen.

Sekoitusprosessin toimintavarmuus, toistettavuus ja hyödynnettävyys voidaan myös katsoa hyväksi sillä valmistuspöytäkirjojen avulla saadaan sekoitettua sellaisia massoja, joiden viskositeettia, aktiivisuutta ja silloittumisominaisuuksia voidaan arvioida melko tarkasti jo ennen varsinaista sekoituksen suorittamista. Erilaisten massojen raaka-ainekoostumusta eli reseptiä ja sen vaikutusta voidaan etukäteen pohtia käyttäen hyväksi analyysitulosten perusteella laadittuja lineaarisia kuvaajia.

Projektin alkupuoli eli tämän opinnäytetyön sisältö saatiin valmiiksi kun massat oli sekoitettu ja analysoitu. Sekoitettut massat siirrettiin yritys A:n jatkotutkimuksiin, ja niitä käytetään tuotekehityksessä.

## LÄHTEET

<sup>1</sup> John W. Nicholson, 1997. The chemistry of polymers, Second Edition. The Royal society of Chemistry. The Science Park, Cambridge.

<sup>2</sup> Silicones. Viitattu 7.9.2010. Saatavilla [www -muodossa:](#)

<http://www.pslc.ws/mactest/silicone.htm>

<sup>3</sup> Silicones: Chemistry, Structures and Properties. Company A material, 2009

<sup>4</sup> Steven J. Clarson, J. Anthony Semlyen , 1993. Siloxane polymers, II. Title. Englewood Cliffs, N.J.

<sup>5</sup> Polymer chain. Structural diagram of an elastomer. Viitattu 7.9.2010. Saatavilla [www -muodossa:](#)

[http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido\\_cy/en/exp/exp\\_pics/elastomer.gif](http://www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/en/exp/exp_pics/elastomer.gif)

<sup>6</sup> Technical Documentation IKA-Werke HKD 2.5, 2004.

<sup>7</sup> Overview of CAB-O-SIL® Untreated fumed silicas. Viitattu 7.9.2010. Saatavilla [www -muodossa:](#)

<http://www.cabot-corp.com/Silicas-And-Aluminas/Adhesives-and-Sealants/Product-Information/GN200808261330PM9120/>

<sup>8</sup> RPA 2000 viscometry. Alpha technologies. Viitattu 7.9.2010. Saatavilla [www -muodossa:](#)

<http://www.alpha-technologies.com/products.aspx?page=rpa2k&visc>

## Elastomer A -massojen koostumukset

Polysiloksaanin määrä (g)	Siloksaanifluidin määrä (%)	Siloksaanifluidin määrä (g)	Silikan määrä (%)	Silikan pinta-ala (m <sup>2</sup> /g)	Silikan määrä (g)	Valmistettava Elastomer A määrä (g)	Eränumero
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M1_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M2_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M3_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M4_A
500	10,0	90	34,5	255	311	900	M5_A
486	11,5	104	34,5	255	311	900	M6_A
473	13,0	117	34,5	255	311	900	M7_A
455	15,0	135	34,5	255	311	900	M8_A
504	12,0	108	32,0	255	288	900	M9_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M10_A
468	12,0	108	36,0	255	324	900	M11_A
450	12,0	108	38,0	255	342	900	M12_A
482	12,0	108	34,5	160	311	900	M13_A
482	12,0	108	34,5	200	311	900	M14_A
482	12,0	108	34,5	300	311	900	M15_A
482	12,0	108	34,5	130	311	900	M16_A
482	12,0	108	34,5	380	311	900	M17_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M18_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M19_A

Polysiloksaanin määrä (g)	Siloksaanifluidin määrä (%)	Siloksaanifluidin määrä (g)	Silikan määrä (%)	Silikan pinta-ala (m <sup>2</sup> /g)	Silikan määrä (g)	Valmistettava Elastomer A määrä (g)	Eränumero
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M20_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M21_A
500	10,0	90	34,5	255	311	900	M22_A
450	12,0	108	38,0	255	342	900	M23_A
482	12,0	108	34,5	380	311	900	M24_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M25_A
468	10,0	90	38,0	255	342	900	M26_A
500	10,0	90	34,5	380	311	900	M27_A
500	10,0	90	34,5	255	311	900	M28_A
450	12,0	108	38,0	380	342	900	M29_A
450	12,0	108	38,0	255	342	900	M30_A
482	12,0	108	34,5	380	311	900	M31_A
504	12,0	108	32,0	255	288	900	M32_A
482	12,0	108	34,5	255	311	900	M33_A
477	15,0	135	32,0	255	288	900	M34_A
455	15,0	135	34,5	130	311	900	M35_A
504	12,0	108	32,0	130	288	900	M36_A
477	15,0	135	32,0	130	288	900	M37_A
468	10,0	90	38,0	380	342	900	M38_A

Käytettävä Elastomer A määrä (g)	Lisättävän peroksidin osuus (%) nominaali-määrästä	Lisättävän peroksidin määrä (g)	Eränumero
200	100	2,2	M1_B
200	100	2,2	M2_B
200	100	2,2	M3_B
200	100	2,2	M4_B
200	100	2,2	M5_B
200	100	2,2	M6_B
200	100	2,2	M7_B
200	100	2,2	M8_B
200	100	2,2	M9_B
200	100	2,2	M10_B
200	100	2,2	M11_B
200	100	2,2	M12_B
200	100	2,2	M13_B
200	100	2,2	M14_B
200	100	2,2	M15_B
200	100	2,2	M16_B
200	100	2,2	M17_B
200	80	1,76	M18_B
200	90	1,98	M19_B

Käytettävä Elastomer A määrä (g)	Lisättävän peroksidin osuus (%) nominaali-määrästä	Lisättävän peroksidin määrä (g)	Eränumero
200	110	2,42	M20_B
200	120	2,64	M21_B
200	100	2,2	M22_B
200	100	2,2	M23_B
200	100	2,2	M24_B
200	120	2,64	M25_B
200	100	2,2	M26_B
200	100	2,2	M27_B
200	120	2,64	M28_B
200	100	2,2	M29_B
200	120	2,64	M30_B
200	120	2,64	M31_B
200	100	2,2	M32_B
200	80	1,76	M33_B
200	100	2,2	M34_B
200	100	2,2	M35_B
200	100	2,2	M36_B
200	100	2,2	M37_B
200	100	2,2	M38_B

Elastomer A -erä	Viskositeetti/ $\eta^*(2 \text{ Hz})$ KA.	Viskositeetti reagenssilla/ $\eta^*(2 \text{ Hz})$ KA.	Aktiivisuus = Viskositeetti reagenssilla KA / Viskositeetti KA	Silikan määrä (g)	Siloksaanifluidin määrä (g)	Silikan pinta-ala (m <sup>2</sup> /g)
M1_A	13432	28345	2,110	311	108	255
M2_A	12515	27817	2,223	311	108	255
M3_A	13563	32919	2,427	311	108	255
M4_A	13432	31726	2,362	311	108	255
M5_A	12233	25414	2,077	311	90	255
M6_A	12220	27189	2,225	311	104	255
M7_A	12276	30116	2,453	311	117	255
M8_A	12703	28069	2,210	311	135	255
M9_A	10118	25228	2,493	288	108	255
M10_A	0	0	0,000	311	108	255
M11_A	13332	32196	2,415	324	108	255
M12_A	15749	31249	1,984	342	108	255
M13_A	10169	26853	2,641	311	108	160
M14_A	11268	24344	2,161	311	108	200
M15_A	14853	28217	1,900	311	108	300
M16_A	7493	23084	3,081	311	108	130
M17_A	14271	26427	1,852	311	108	380
M18_A	12425	26696	2,149	311	108	255
M19_A	12150	26708	2,198	311	108	255

Elastomer A -erä	Viskositeetti/ $\eta^*(2 \text{ Hz})$ KA.	Viskositeetti reagenssilla/ $\eta^*(2 \text{ Hz})$ KA.	Aktiivisuus = Viskositeetti reagenssilla KA / Viskositeetti KA	Silikan määrä (g)	Siloksaanifluidin määrä (g)	Silikan pinta-ala (m <sup>2</sup> /g)
M20_A	0	0	0,000	311	108	255
M21_A	12203	29416	2,411	311	108	255
M22_A	0	0	0,000	311	90	255
M23_A	18102	36946	2,041	342	108	255
M24_A	15891	28514	1,794	311	108	380
M25_A	0	0	0,000	311	108	255
M26_A	17480	32955	1,885	342	90	255
M27_A	17399	26642	1,531	311	90	380
M28_A	0	0	0,000	311	90	255
M29_A	20289	37619	1,854	342	108	380
M30_A	0	0	0,000	342	108	255
M31_A	0	0	0,000	311	108	380
M32_A	10665	25613	2,402	288	108	255
M33_A	0	0	0,000	311	108	255
M34_A	10423	27591	2,647	288	135	255
M35_A	7789	21908	2,813	311	135	130
M36_A	6722	19085	2,839	288	108	130
M37_A	6790	18912	2,785	288	135	130

<b>SILLOITTUMINEN</b>
-----------------------

Elastomer B -erä	Viskositeetti/ $\eta^*(2 \text{ Hz})$	S' max/ dNm	S' min/ dNm	Max S'rate/ °C	Max S' rate/ min	T90% cure time/ min	Scorch2 time/ min	Silikan määrä (g)	Siloksaanifluidin määrä (g)	Silikan pinta-ala (m <sup>2</sup> /g)
M1_B	12056	14,71	1,48	114,6	0,42	1,18	0,39	311	108	255
M2_B	11301	14,44	1,38	114,7	0,43	1,17	0,39	311	108	255
M3_B	12219	14,89	1,46	114,6	0,42	1,36	0,38	311	108	255
M4_B	12056	14,69	1,46	114,6	0,42	1,46	0,39	311	108	255
M5_B	11388	14,99	1,5	114,6	0,42	1,31	0,39	311	90	255
M6_B	11392	14,55	1,42	114,6	0,42	1,25	0,39	311	104	255
M7_B	11455	14,01	1,36	114,7	0,42	1,32	0,39	311	117	255
M8_B	11644	13,22	1,28	114,7	0,42	1,4	0,4	311	135	255
M9_B	9596	12,67	1,14	114,7	0,43	1,22	0,4	288	108	255
M10_B	11611	14,53	1,44	114,7	0,42	1,15	0,38	311	108	255
M11_B	12708	15,57	1,59	114,7	0,42	1,44	0,38	324	108	255
M12_B	15162	17,58	1,94	114,7	0,41	1,9	0,37	342	108	255
M13_B	8995	12,39	1,31	114,7	0,42	1,25	0,4	311	108	160
M14_B	10206	12,67	1,36	114,7	0,43	1,27	0,4	311	108	200
M15_B	14002	16,02	1,78	114,7	0,44	2,19	0,4	311	108	300
M16_B	7149	11,46	0,89	114,7	0,41	1,24	0,4	311	108	130
M17_B	14146	17,66	1,71	114,7	0,44	1,65	0,39	311	108	380
M18_B	11780	13,79	1,41	114,8	0,47	1,44	0,45	311	108	255
M19_B	11437	13,82	1,39	114,7	0,44	1,29	0,42	311	108	255

<b>SILLOITTUMINEN</b>
-----------------------

Elastomer B -erä	Viskositeetti/ $\eta^*(2 \text{ Hz})$	S' max/ dNm	S' min/ dNm	Max S'rate/ °C	Max S' rate/ min	T90% cure time/ min	Scorch2 time/ min	Silikan määrä (g)	Siloksaanifluidin määrä (g)	Silikan pinta-ala (m <sup>2</sup> /g)
M20_B	11566	14,45	1,43	114,6	0,41	1,14	0,38	311	108	255
M21_B	11553	14,93	1,47	114,6	0,4	1,08	0,36	311	108	255
M22_B	12188	15,53	1,54	114,6	0,44	1,74	0,40	311	90	255
M23_B	16478	19,15	2,18	114,6	0,41	3,11	0,36	342	108	255
M24_B	15540	18,52	1,97	114,7	0,44	2,65	0,39	311	108	380
M25_B	11919	14,96	1,46	114,6	0,4	1,59	0,37	311	108	255
M26_B	16827	20,76	2,44	114,6	0,41	2,97	0,36	342	90	255
M27_B	18114	22,16	2,7	114,7	0,44	2,51	0,37	311	90	380
M28_B	11244	15,15	1,5	114,5	0,4	1,31	0,37	311	90	255
M29_B	20255	22,59	2,8	114,7	0,45	3,93	0,39	342	108	380
M30_B	14846	17,62	1,88	114,5	0,39	2,05	0,35	342	108	255
M31_B	13620	17,61	1,66	114,6	0,44	1,55	0,39	311	108	380
M32_B	9698	12,9	1,17	114,5	0,44	1,17	0,42	288	108	255
M33_B	11823	13,93	1,44	114,7	0,47	1,39	0,450	311	108	255
M34_B	9587	11,3	1,01	114,8	0,44	1,34	0,430	288	135	255
M35_B	6686	9,77	0,7	114,5	0,42	1,34	0,430	311	135	130
M36_B	6166	9,61	0,65	114,6	0,42	1,23	0,430	288	108	130
M37_B	5986	8,97	0,61	114,6	0,42	1,32	0,440	288	135	130